

307

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Olli Järvinen, Kaija Korhonen,  
Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas

## Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 2/2004

BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, TOC ja Na jätevesistä

**307**

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Olli Järvinen, Kaija Korhonen,  
Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas

## Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 2/2004

BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, TOC ja Na jätevesistä

Pätevyyskokeen järjestäjä:  
Suomen ympäristökeskus, laboratorio  
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki  
Puh. (09) 403 000, telekopio (09) 4030 0890

ISBN 952-11-1785-0  
ISSN 1455-0792

Painopaikka: Edita Prima Oy  
Helsinki 2004

# SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	5
2	TOTEUTUS	5
2.1	Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt	5
2.2	Osallistujat	5
2.3	Näytteet	5
2.3.1	Näytteiden valmistus ja toimitus	5
2.3.2	Näyteastioiden ja näytteiden testaus	6
2.3.2.1	Näyteastioiden puhtauden tarkistus	6
2.3.2.2	Näytteiden homogeenisuus	6
2.3.2.3	Näytteiden säilyvyys	6
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	6
2.5	Analyysimenetelmät	6
2.6	Tulosten käsittely	7
2.6.1	Harha-arvotestit	7
2.6.2	Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus	7
2.6.3	Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo	7
2.6.4	z-arvo	7
2.7	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	8
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	9
3.1	Tulosten tarkastelu	9
3.2	Eri menetelmien vaikutus tuloksiin	9
3.3	Laboratorioiden pätevyyden arviointi	9
4	YHTEENVETO	10
5	SUMMARY	10
	KIRJALLISUUS	11



## LIITTEET

Liite 1.	Pätevyyskokeeseen 2/2004 osallistuneet laboratoriot	12
Liite 2.	Näytteiden valmistus	14
Liite 3.	Näytteiden homogeenisuuden testaus	15
Liite 4.	Näytteiden säilyvyyden testaus	16
Liite 5.	Laboratorioilta saatu palaute	17
Liite 6.	Laboratorioiden ilmoittamat tulokset	18
Liite 7.1.	Analyyssimenetelmät	21
Liite 7.2.	Menetelmien mukaan ryhmitetyt laboratorioiden tulokset	22
Liite 7.3.	Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	27
Liite 8.	Vertailuarvon määrittäminen ja sen mittausepävarmuus	28
Liite 9.	Laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet arviointimenettelyn mukaisesti ryhmiteltynä	29
Liite 10.	Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	34
Liite 11.	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	39
Liite 12.	Laboratoriokohtaiset tulokset	41
Liite 13.	Yhteenveto z-arvoista	53
KUVAILULEHTI		55
DOCUMENTATION PAGE		56
PRESENTATIONSBLAD		57

# 1 Johdanto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti maaliskuussa 2004 pätevyyskokeen jätevesimäärittäjiä tekeville ympäristölaboratorioille. Pätevyyskokeessa määritettiin  $BOD_7$ ,  $COD_{Cr}$ ,  $COD_{Mn}$ , TOC ja Na jätevesinäytteistä.

Pätevyyskoe järjestettiin velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuville laboratorioille. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Pätevyyskokeen järjestämisessä on noudatettu ISO/IEC Guide 43-1 mukaisia suosituksia (1), ILACin pätevyyskokeiden järjestäjille antamia ohjeita (2) ISO:n standardiluonnosta ISO/DIS 13528 pätevyyskokeiden tulosten tilastollista käsittelyä varten (3).

# 2 Toteutus

## 2.1 Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt olivat:

Irma Mäkinen, koordinaattori

Sami Huhtala, tekninen koordinaattori

Olli Järvinen, analytiikan asiantuntija (TOC ja Na)

Kaija Korhonen, analytiikan asiantuntija ( $BOD_7$ ,  $COD_{Cr}$  ja  $COD_{Mn}$ ).

## 2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 91 laboratoriota, joista 81 % analysoi velvoitetarkkailuohjelmien tai muita ympäristöviranomaisten näytteitä. Laboratorioista 36 % käytti akkreditoituja analyysimenetelmiä.

Pätevyyskokeeseen osallistuneet laboratoriot on esitetty liitteessä 1.

## 2.3 Näytteet

### 2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Laboratorioille toimitettiin synteettinen näyte, joka valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettävää yhdistettä ionivapaaseen veteen. Lisäksi toimitettiin vesi- ja viemärilaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteet. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2.

Näytteet toimitettiin laboratorioille 16.3.2004 postitse pikapakettina. Näytteet olivat perillä seuraavana päivänä.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

$BOD_{7(ATU)}$ :	18.3.2004
$COD_{Cr}$ ja $COD_{Mn}$ :	26.3.2004 mennessä
TOC ja Na:	2.4.2004 mennessä.

Tulokset pyydettiin palauttamaan 13.4.2004 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 18 (2004).

## **2.3.2 Näyteastioiden ja näytteiden testaus**

### **2.3.2.1 Näyteastioiden puhtauden tarkistus**

Näyteastioiden puhtaus tarkistettiin TOC- tai Na-määrittelyn avulla. Näytepullojen puhtaus täytti asetetut kriteerit.

### **2.3.2.2 Näytteiden homogeenisuus**

Homogeenisuustestaus tehtiin näytteistä aina kyseisen määrittelyn avulla. Näytteet olivat homogeenisia (liite 3).

### **2.3.2.3 Näytteiden säilyvyys**

Näytteiden pitoisuus tarkistettiin valmistuksen jälkeen sekä analysointiajankohtana (liite 4). Näytteissä ei tapahtunut merkittäviä muutoksia ennen analysointiajankohtaa.

## **2.4 Laboratorioilta saatu palaute**

Laboratorioiden toimittamat palautteet on luetteloitu liitteessä 5. Palautteet liittyivät näytepulloihin tai tulosten toimittamiseen ja kirjaamiseen.

## **2.5 Analyysimenetelmät**

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät analyysimenetelmät on esitetty liitteessä 7.1.

BOD<sub>7</sub>-määrittelyyn käytettiin yleisimmin eurooppalaista standardimenetelmää (SFS-EN 1899-1) ja seuraavaksi eniten kumottua suomalaista standardimenetelmää (SFS 5508).

COD<sub>Cr</sub>-määrittelyyn käytettiin yleisimmin "valmisputki"-menetelmän spektrofotometrasta sovelletusta. Seuraavaksi eniten käytettiin SFS 5508-standardin mukaista semimikro-menetelmää. Myös "valmisputki"-menetelmän titrimetrasta sovelletusta sekä makro-menetelmää (SFS 3020) käytettiin jonkin verran.

COD<sub>Mn</sub>-määrittelyyn käytettiin yleisesti standardimenetelmää SFS 3036.

Na-määrittely tehtiin pääasiassa FAAS-menetelmällä. Osa laboratoriota käytti määrittelyn liekkifotometriä, ICP-AES-mittausta tai ionikromatografista mittausta.

## 2.6 Tulosten käsittely

### 2.6.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus tarkistettiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin medianista merkitsevästi poikkeavat tulokset (Hampel-testi). Harha-arvojen testaaminen tehtiin 95 % merkitsevyystasolla. Harha-arvotesti esitetään yksityiskohtaisemmin liitteessä 11.

### 2.6.2 Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus

Vertailuarvona (engl. *assigned value*) käytettiin synteettisille näytteille teoreettista pitoisuutta (liite 8). Jätevesinäytteille vertailuarvona käytettiin robusti-keskiarvoa. Robusti-keskiarvona laskettu vertailuarvo poikkesi yleensä vähän tulosaineiston keskiarvosta ja mediaanista (taulukko 1).

Vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin tulosaineistoista laskettujen robusti-keskihajontojen avulla 95 % merkitsevyystasolla (liite 8). Se oli suurin (4,7 %) jätevesinäytteen C2 COD<sub>Cr</sub>-määrittämisessä.

### 2.6.3 Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo

Kokonaiskeskihajonnalle asetettuja tavoitearvoja arvioitaessa huomioitiin näytteiden pitoisuus, homogeenisuus- ja säilyvyystestauksen tulokset, vertailuarvojen mittausepävarmuudet sekä laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet. Kokonais-keskihajonnan tavoitearvoksi asetettiin 10 - 30 %. Tavoitearvo oli pienin synteettisissä näytteissä, jotka vastasivat koostumukseltaan kalibrointiin käytettäviä liuoksia ja suurin (30 %, 95 % merkitsevyystasolla) COD<sub>Cr</sub>-määrittämisessä vesi- ja viemärilaitosjätevesinäytteelle C2, jonka COD<sub>Cr</sub>-arvo oli 56 mg/l.

### 2.6.4 z -arvo

Tulosten arvioimiseksi laskettiin kunkin laboratorion tuloksille z-arvo (engl. z score), jonka laskeminen on esitetty liitteessä 11.

z-arvon perusteella laboratorion tuloksia voidaan pitää:

- tyydyttävinä, kun  $|z| \leq 2$
- arveluttavina, kun  $2 > |z| \leq 3$
- kyseenalaisina, kun  $|z| > 3$ .

Määrittämis- ja näytekohtaisesti z-arvot on esitetty numeerisina lukuarvoina laboratoriokohtaisissa tulostaulukoissa liitteessä 12 sekä yhteenvetona liitteessä 13.

Järjestävän laboratorion (SYKE) tunnus pätevyyskokeen tuloksissa on 1.

**Taulukko 1. Yhteenvedo pätevyyskokeen 2/2004 tuloksista***Table 1. Summary of the results in the proficiency test 2/2004*

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob. %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
BOD <sub>7</sub>	B1	mg/l	169	160,02	159,98	159	14,41	9	61	20	95
	B2	mg/l	25,4	25,66	25,41	25,4	2,7	10,6	41	20	93
	B3	mg/l	56,7	56,93	56,68	56,55	4,53	8	52	20	98
COD <sub>Cr</sub>	C1	mg/l	90	90,82	90,67	90,31	6,73	7,4	85	20	95
	C2	mg/l	55,7	56,25	55,73	55,3	7,23	13	55	30	93
	C3	mg/l	143	143,39	142,6	142	9,6	6,7	73	20	96
COD <sub>Mn</sub>	C2	mg/l	12,1	12,58	12,03	12	0,77	6,4	29	15	90
	M1	mg/l	26,9	25,6	26,9	26,8	1,17	4,3	31	15	87
Na	N1	mg/l	13	13,33	12,88	12,85	0,42	3,3	30	10	90
	N2	mg/l	32,6	32,51	32,59	32,6	1,12	3,4	27	10	96
	N3	mg/l	195	194,15	194,71	195,95	5,7	2,9	29	10	93
TOC	T1	mg/l	8,67	9,07	8,7	8,63	0,44	5	22	10	91
	T2	mg/l	4,74	4,73	4,74	4,79	0,22	4,5	19	10	89
	T3	mg/l	11	11,03	11,03	11	0,61	5,5	17	10	100
	T4	mg/l	44,9	44,58	44,91	44,8	2,96	6,6	19	15	89

Ass. val.	vertailuarvo ( <i>engl. assigned value</i> )
Mean	keskiarvo ( <i>engl. mean value</i> )
Mean rob.	robusti-keskiarvo ( <i>engl. robust-mean</i> )
Md:	mediaani ( <i>engl. median value</i> )
SD rob.:	keskihajonta ( <i>engl. standard deviation</i> )
SD rob. %:	keskihajonta prosentteina ( <i>engl. standard deviation as percent</i> )
2*Targ. SD%	kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo z-arvoa laskettaessa (95 % merkitsevyystaso) ( <i>engl. target total standard deviation used in evaluation of z value</i> ) (95 % confidence level)
Num of Labs	laboratorioiden lukumäärä ( <i>engl. number of participants</i> )
Accepted z-val%	tydyttävät z arvot : niiden tulosten osuus (%), joissa $ z  \leq 2$ ( <i>engl. satisfied z values: the results (%) , where <math> z  \leq 2</math></i> ).

## 2.7 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan mittausepävarmuus prosentteina erikseen jokaiselle näytteelle. Laboratorioista 62 % ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan.

BOD<sub>7</sub>-määrittelyssä laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet vaihtelivat yleisesti 10 % - 30 % (liite 9). Mittausepävarmuudet eivät olleet juurikaan riippuvaisia niiden arviointiin käytetystä menettelystä. COD<sub>Cr</sub>-määrittelyssä varsinkin jätevesinäytteelle C3 arvioidut mittausepävarmuudet olivat pienimmät silloin, kun arviointi oli tehty X-valvontakortin tulosten avulla. Synteettisen kontrollinäytteen koostumus ei vastaa yleensä jätevesien koostumusta, joissa esim. tulosten toistettavuus voi olla erilainen kuin synteettisissä kontrollinäytteissä. COD<sub>Mn</sub>-määrittelyssä sekä Na-määrittelyssä oli kahdesta kolmeen hyvin alhaista mittausepävarmuusarviota, mikä viittaisi siihen, ettei 95 %-merkitsevyysalueesta johtuvaa kahdella kertomista ole tehty. Na-määrittelyssä oli raportoitu myös joitakin suuria mittausepävarmuuksia (>10 %) määrittelytekniikka huomioituna. TOC-määrittelyssä mittausepävarmuus vaihteli yleensä 10 %- 20 %.

Useissa määrittelyissä esiintyi kahdesta viiteen tulosta, joissa ilmoitettu mittausepävarmuus ei ylittänyt vertailuarvoa (liite 10).

Mittausepävarmuutta arvioitaessa tulisi huomioida varsinaisten näytteiden matriisi. Standardiliuosta vastaavan valvontanäytteen X-kortin tulosten perusteella tehty mittausepävarmuus voi antaa liian optimistisen arvion todelliselle mittausepävarmuudelle.

### 3 Tulokset ja niiden arviointi

#### 3.1 Tulosten tarkastelu

Tulosaineistosta (analyytti/näyte-aineisto) poistettiin harha-arvotestauksessa enintään neljä tulosta ( $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{C2}$ , liite 12). Harha-arvojen poistamisen jälkeen tulosten keskihajonta oli pienempi kuin 10 % lukuun ottamatta  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -määrityksen jätevesinäytettä C2, jolle se oli 15 %. Robusti-keskihajonta oli jonkin verran pienempi kuin keskiarvolle laskettu keskihajonta. Tulosten keskihajonta oli samaa suuruusluokkaa kuin pätevyyskokeessa 2/2003 (4).

#### 3.2 Eri menetelmien vaikutus tuloksiin

Tässä pätevyyskokeessa eri menetelmillä saatujen tulosten välisiä merkitseviä eroja esiintyi  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -määrityksissä ja Na-määrityksessä (liite 7.2 ja 7.3). Synteettisen näytteen C1  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -määrityksessä standardimenetelmällä SFS 3020 saadut tulokset olivat merkitsevästi pienempiä kuin muilla menetelmillä saadut tulokset (SFS 5508 ja "valmisputki"-menetelmät). Jätevesinäytteen C3 määrityksessä "valmisputki"-menetelmän titrimetrisellä sovellutuksella saadut tulokset olivat merkitsevästi pienempiä kuin standardimenetelmällä SFS 5508 ja "valmisputki"-menetelmän spektrofotometrisellä sovellutuksella saadut tulokset. Lisäksi esiintyi merkitseviä eroja tulosten hajonnoissa  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ - ja Na-määrityksissä. Erot eri menetelmillä saatujen tulosten välillä olivat kuitenkin pieniä.

#### 3.3 Laboratorioiden pätevyyden arviointi

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 91 laboratorioita. Kaikista tuloksista 94 % oli tyydyttäviä, kun vertailuarvosta sallittiin 10 % - 30 % poikkeama (95 % merkitsevyystaso). Analyysimenetelmiä akkreditoineiden laboratorioiden tuloksista oli tyydyttäviä 96 %. Vuoden 2003 pätevyyskokeessa tyydyttävien tulosten osuus oli 93 % (4).

Eniten tuloksista oli tyydyttäviä  $\text{BOD}_7$ -määrityksessä (93 % - 98 %) ja  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -määrityksessä (93 % - 96 %), kun vertailuarvosta sallittiin 20 % ( $\text{BOD}_7$ ) tai 20 % - 30 % ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ) poikkeama.

Laboratorioiden ilmoittamissa mittausepävarmuuksissa esiintyi jonkin verran vaihtelua, joka oli itse laboratoriosta riippuvaista eikä niinkään arviointimenettelystä. Varsinkin laboratorion menestymiseen nähden liian pieniä mittausepävarmuuksia raportoitiin, mistä syystä mittausepävarmuuden arviointia tulisi tarkistaa.

Pätevyyskokeen perusteella tuloksia voidaan pitää hyvinä, z-arvon itseisarvo oli pienempi kuin kaksi 94 prosentissa tuloksista.

## 4 Yhteenveto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen maaliskuussa 2004 jätevesimäärittämisestä. Pätevyyskokeessa määritettiin  $BOD_7$ ,  $COD_{Cr}$ ,  $COD_{Mn}$ , TOC ja Na synteettisistä näytteistä, vesi- ja viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 91 laboratoriota.

Vertailuarvona käytettiin synteettisille näytteille teoreettista (laskennallinen) pitoisuutta ja jätevesinäytteille robusti-keskiarvoa. Tulosten arvioimiseksi laskettiin z-arvo ja sitä laskettaessa sallittiin vertailuarvosta 10 - 30 % poikkeama määrittämisestä ja näytteen pitoisuudesta riippuen (95 % merkitsevyystaso).

Pätevyyskokeessa tulosten keskihajonta oli yleensä pienempi kuin 10 %. Se oli suurin (15 %) pitoisuudeltaan pienimmän (56 mg/l) vesi- ja viemärlaitoksen jäteveden  $COD_{Cr}$ -määrittämisessä. Tässä pätevyyskokeessa erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa olivat vähäisiä ja niitä esiintyi  $COD_{Cr}$ -määrittämisessä.

Laboratorioiden ilmoittamissa mittausepävarmuuksissa esiintyi jonkin verran vaihtelua, joka oli itse laboratorion riippuvaista eikä niinkään arviointimenettelystä.

Koko tulosaineistosta oli tyydyttäviä tuloksia 94 %. Vuoden 2003 pätevyyskokeessa tyydyttävien tulosten osuus oli 93 %. Tyydyttäviä tuloksia oli eniten  $BOD_7$ -määrittämisessä.

## 5 Summary

On March 2004 the samples were distributed for the determination of  $BOD_7$ ,  $COD_{Cr}$ ,  $COD_{Mn}$ , Na and TOC from artificial samples, from municipal waste waters and waste waters from pulp and paper industry. In total, 91 laboratories participated in the proficiency test.

The results of the participating laboratories are presented in Appendix 12 and the summary of the results is presented in Table 1. The homogeneity and stability of the samples was tested (Appendix 3 and 4). The samples were regarded to be homogenous and stable.

The average concentration, the standard deviation and the coefficient of variation were calculated after testing the outliers Hampel test. The performance of the participants was evaluated by using z-scores (Appendices 12 - 13). The results were satisfied ( $|z| \leq 2$ ), if they deviated less than 10 % - 30 % at 95 % confidence level from the assigned value (the synthetic samples: the calculated concentration; the waste water samples: the robust-mean of the data). The standard deviation was largest (15 %) in determination of  $COD_{Cr}$  from the municipal waste water, in which the  $COD_{Cr}$ -value was 56 mg/l.

The analytical methods are presented in Appendix 7.1. There were some significant differences in the  $COD_{Cr}$ - results obtained by different analytical methods. The differences were rather small (Appendix 7.2 - 7.3).

Over a half of the participants (62 %) reported the measurement uncertainties for their results (95 % confidence level). (Appendix 9). Some low measurement uncertainties were reported in analysis of waste waters. It is important to avoid using a simple standard solution of the analyte for samples with a complex matrix.

In this comparison 94 % of the results were satisfied ( $|z \text{ value}| \leq 2$ ), when the deviation of 10 - 30 % from the assigned value was accepted.

## KIRJALLISUUS

1. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996. ISO/IEC Guide 43-1.
2. ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
3. ISO/CD 13528. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO 2002.
4. Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Olli Järvinen, Kaija Korhonen ja Markku Ilmakunnas, 2003. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 2/2003. Suomen ympäristökeskuksen moniste 286, Helsinki.



**LIITE 1. PÄTEVYYSKOKEESEEN 2/2004 OSALLISTUNEET LABORATORIOT***Appendix 1. Participants in the proficiency test 2/2004*

Ahlstrom Cores Oy, Karhula  
Ahlstrom Kauttua Oy  
Altia Oyj, Jätevesilaboratorio, Rajamäki  
Borealis Polymers Oy, Porvoo  
Danisco Sweeteners Oy, Kotka  
Ekokem Oy Ab  
Enocell, Oy  
Espoon Vesi, Jätevesilaboratorio  
Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Kaustinen  
Haapaveden kaupunki, ympäristölaboratorio  
Helsingin kaupungin ympäristölaboratorio  
Hyvinkään Vesi, Kaltevan jätevedenpuhdistamo  
Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, Hollola  
Joensuun kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio  
Jyväskylän yliopisto, ympäristöntutkimuskeskus  
Kajaanin kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio  
Kansanterveyslaboratorio kemian laboratorio, Kuopio  
Kemira Oyj, vesilaboratorio, Vaasa  
Keskuslaboratorio Oy, Espoo  
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry  
Kokkolan seudun elintarvike- ja ympäristölaboratorio  
Kotkan kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio  
Kouvolan kaupunki, Kouvolan vesi  
Kymen ympäristölaboratorio Oy, Kouvola  
Lapin Vesitutkimus Oy, Rovaniemi  
Lapin ympäristökeskus  
Lappeenrannan kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio  
Loparex Oy, Lohja  
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku  
Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja  
Maanpäänniemen Jätevedenpuhdistamo, Rauma  
METLA, keskuslaboratorio  
Metsätissue Oyj, Mänttä  
Mikkelin Vesilaitos, Jätevedenpuhdistamo  
M-real Oyj, Kirkniemi  
M-real Oyj, Savon Sellu, Kuopio  
M-real Oyj, Simpele Board, Simpele  
M-real, Kangas, Jyväskylä  
Myllykoski Paper Oy  
OMG Harjavalta Nickel, kemiantehdas  
Oulun Vesi, Taskilan jätevedenpuhdistamo  
Outokumpu Stainless Oy  
Oy Metsä-Botnia, Kaskinen  
Oy Metsä-Botnia, kemian tehdas, Kemi  
Pirkanmaan ympäristökeskus  
Pohjanmaan Tutkimuspalvelu Oy, Kaustinen  
Pohjois-Karjalan ympäristökeskus  
Raision keskuspuhdistamo

Rauman ympäristölaboratorio  
Rautaruukki Oyj, Hämeenlinnan tehdas, Kehitysosasto, Prosessilaboratorio  
Rautaruukki Oyj, Raahen terästehdas  
Ravintoraisio Oy, ympäristö- ja metallilaboratorio  
Saimaan vesiensuojeluyhdistys ry  
Salon jätevedenpuhdistamo  
Savo-Karjalan ympäristöntutkimus Oy, Kuopio  
Savolab, Savonlinna  
Stora Enso, Anjalan tehtaas, vesilaboratorio  
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulu  
Stora Enso Oyj, Heinolan Fluting tehdas  
Stora Enso Oyj, Imatran Sellu  
Stora Enso Kemijärven sellu Oy  
Stora Enso Publication Papers Oy, Anjalankoski  
Stora Enso, Summan tehtaas, Hamina  
Stora Enso, tutkimuskeskus, Vesi- ja hivenaineanalyysilaboratorio  
Stora Enso, Varenso, Varkaus  
Sucros Oy, Säkylä  
Sunila Oy, Sunila  
Suomen Kuitulevy Oy, Heinola  
Suunnittelukeskus Oy, ympäristölaboratorio, Helsinki  
SYKE  
Säteri Oy, Valkeakoski  
Tampereen Vesi, viemärlaitoksen laboratorio  
Tervakoski Oy  
Turun Vesilaitos, Keskuspuhdistamo  
Tutkimuspalvelut Oy, Helsinki  
UPM-Kymmene Oyj, Hienopaperin tutkimuskeskus, analyttinen laboratorio, Kuusankoski  
UPM-Kymmene Oyj, Jämsänkoski  
UPM-Kymmene Oyj, Kaipola  
UPM-Kymmene Oyj, Kajaani  
UPM-Kymmene, Kymi  
UPM-Kymmene Oyj, R&D, Paper and Pulp, Kaukaan tutkimuskeskus, Lappeenranta  
UPM-Kymmene Oyj, Rauma  
UPM-Kymmene, Tervasaari  
UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest, Tutkimuslaboratorio, Pietarsaari  
UPM-Kymmene Oyj, Voikaa  
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio  
Valio Oy, Joensuu  
Valio Oy, Lapinlahti  
Varkauden kaupungin ympäristö ja elintarvikelaboratorio  
Ålands Miljölaboratorium, Sund, Ahvenanmaa  
Ääneseudun terveydensuojelulaboratorio, Äänekoski

**LIITE 2. NÄYTTEIDEN VALMISTUS***Appendix 2. preparation of samples*

Näyte / Ver- tailuarvo Sample / The assigned value (mg/l)	Näytematriisi Type of sample	Pohjapitoisuus Original conc. (mg/l)	Laimennus Dilution Orig: Pure H <sub>2</sub> O	Reagenssi / pitoi- suus Added reagents / conc.	Lisäys Addition (ml / V <sub>tot</sub> (l)	Kestävöinti Presevation (ml/l)
<b>B1</b> <b>BOD<sub>7</sub>: 169</b>	Synteettinen	--	--		PL1: 4510/60	Autoklavointi
<b>B2</b> <b>BOD<sub>7</sub>: 25,4</b>	Vesi- ja viemäri- laitoksen jäteve- si	--	--	PL1: (2250 mg/l) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> + C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> *HCl (Merck K18037937) (Fluka 2531133300)	Laboratoriot lisäävät B1- liuosta 70ml/500ml Näytettä B2	--
<b>B3</b> <b>BOD<sub>7</sub>: 56,7</b>	Teollisuuden jätevesi	--	--		Laboratoriot lisäävät B1- liuosta 120ml/500ml Näytettä B3	--
<b>M1</b> <b>COD<sub>Mn</sub>: 26,9</b>	Synteettinen	--	--	PL1: (5000 mg/l) C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub> (Merck A875474549)	PL2: 950/20	4 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>C1</b> <b>COD<sub>Cr</sub>: 90</b>	Synteettinen	--	--		PL1: 540/30	4 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>C2</b> <b>COD<sub>Cr</sub>: 55,7</b> <b>COD<sub>Mn</sub>: 12,1</b>	Vesi- ja viemäri- laitoksen jäteve- si	COD <sub>Cr</sub> : 29 mg/l COD <sub>Mn</sub> : 11,8 mg/l	--	PL2: (400 mg/l) C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (AnalR BDH Chemicals K28426993105)	PL1: 120/30	4 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>C3</b> <b>COD<sub>Cr</sub>: 143</b>	Teollisuuden jätevesi	210 mg/l	2:1		--	4 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>T1</b> <b>TOC: 8,67</b>	Synteettinen	--	--	PL1: (1000mg/l) C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub> (Merck A 689374)	PL1: 130/15	2 mol/l HCl tai 2 mol/l H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 ml/100 ml
<b>T2</b> <b>TOC: 4,74</b>	Luonnonvesi	7,00 mg/l	9:4		--	2 mol/l HCl tai 2 mol/l H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 ml/100 ml
<b>T3</b> <b>TOC: 11</b>	Vesi- ja viemäri- laitoksen jäteve- si	13,2 mg/l	--		--	2 mol/l HCl tai 2 mol/l H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 ml/100 ml
<b>T4</b> <b>TOC: 44,9</b>	Teollisuuden jätevesi	81,3 mg/l	8:5		--	2 mol/l HCl tai 2 mol/l H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 ml/100 ml
<b>N1</b> <b>Na: 13</b>	Synteettinen	--	--	PL1: (1000mg/l) Na-Titrisol (Merck 0C069995)	PL1: 130/10	--
<b>N2</b> <b>Na: 32,6</b>	Teollisuuden jätevesi	256 mg/l	1,5:10,5		--	--
<b>N3</b> <b>Na: 195</b>	Teollisuuden jätevesi	256 mg/l	3:1		--	--

### LIITE 3. NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

#### Appendix 3. Testing of homogeneity

Määrittely Analyte	Näyte Sample	n	2s <sub>t</sub> %	X	σ	s <sub>a</sub>	s <sub>a</sub> /σ	s <sub>b</sub>	s <sub>b</sub> /σ
COD <sub>Mn</sub>	M1	3	15	27,760	2,082	0,096	0,046	0,0679 <sup>**</sup> )	0,033 <sup>**</sup> )
	C2	10	15	12,903	0,968	0,185	0,192	0,069	0,071
COD <sub>Cr</sub>	C1	3	20	93,833	9,383	2,199	0,234	1,633	0,174
	C2	10	30	56,05	8,408	1,911	0,227	1,351 <sup>**</sup> )	0,161 <sup>**</sup> )
	C3	10	20	139,95	13,995	3,626	0,259	2,564 <sup>**</sup> )	0,183 <sup>**</sup> )
TOC	T1	6	10	8,658	0,4329	0,0366	0,084	0,0146	0,037
	T2	10	10	4,6298	0,2315	0,0143	0,062	0,0417	0,180
	T3	10	10	11,144	0,5572	0,0584	0,105	0,0296	0,053
	T4	10	15	47,019	3,526	0,4785	0,136	0,7448	0,211
Na	N1	3	10	13,120	0,656	0,0336	0,051	0,1395	0,051
	N2	10	10	32,682	1,6341	0,1909	0,117	0,1412	0,086
	N3	10	10	193,88	9,694	1,0511	0,108	2,0298	0,209

Homogeenisuustestauksen tuloksia esittävän taulukon merkinnät:

2st % = 2 (tavoiteprosentti kokonaiskeskihajonnalle) (*the target percent value for the total standard deviation*)

X = testausaineiston keskiarvo (*the mean value of the testing data*)

σ = kokonaiskeskihajonta (*the total standard deviation*)

s<sub>a</sub> = analyttinen hajonta testauksessa (*the analytical standard deviation*)

s<sub>b</sub> = näytepullojen välinen hajonta testauksessa (*the sampling standard deviation*)

n = homogeenisuustestauksessa käytettyjen näytteiden lukumäärä (*the number of samples*)

\*) synteettisten näytteiden homogeenisuustestaus tehtiin kolmesta näytteestä

\*\*) Koska s<sub>bb</sub> oli noin nolla, käytettiin sen sijasta arvoa s<sub>bb</sub> = s<sub>a</sub>/√2

Synteettisten näytteiden homogeenisuus testattiin kolmesta näytepullost. Pulloista saadut tulokset eivät poikenneet merkitsevästi toisistaan. Analyttinen hajonta (s<sub>a</sub>) ja pullojen välinen hajonta (s<sub>b</sub>) laskettiin varianssianalyysin avulla. Pätevyyskokeen homogeenisuustestauksessa asetettiin seuraavat tavoitteet:

s<sub>a</sub>/σ < 0,3 (analysointi on riittävän toistettavaa homogeenisuustestaukseen)  
s<sub>b</sub>/σ < 0,3 (näyte on jaettu homogeenisesti).

Yllä oleville näytteille sekä suhde s<sub>a</sub>/σ että s<sub>b</sub>/σ olivat pienempiä kuin asetettu tavoite 0,3. Näytteitä voidaan pitää homogeenisina.

## LIITE 4. NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

## Appendix 4. Testing of stability

Analyytti Analyte	Näyte Sample	Pvm Date	n	Pvm/Tulos Date/Result		n <sup>*)</sup>
COD <sub>Cr</sub> mg/l <sup>**) )</sup>		5.3.2004	n	24.3.2004 (4°C)	24.3.2004 (20°C)	
	C1	93,8	3	87,7	87,3	3
		4.3.2004	n	24.3.2004 (4°C)	24.3.2004 (20°C)	
	C2	56,3	10	53	49,7	3
	C3	140,3	10	137,3	137	3
TOC mg/l		4.3.2004	n	5.4.2004 (4°C)	5.4.2004 (20°C)	
	T1	8,66	6	8,62	8,64	2
		8.3.2004	n	5.4.2004 (4°C)	5.4.2004 (20°C)	
	T2	4,75		4,65	4,60	
	T3	11,14	10	11,09	11,21	2
	T4	47,02	10	43,93	45,36	2
COD <sub>Mn</sub> mg/l		5.3.2004	n	24.3.2004 (4°C)	24.3.2004 (20°C)	
	C2	12,89	10	12,49	12,58	4
		8.3.2004	n	24.3.2004 (4°C)	24.3.2004 (20°C)	
	M1	27,72	4	27,55	27,71	4

<sup>\*)</sup> Rinnakkaismääritysten lukumäärä

<sup>\*\*) )</sup> Lähetyspäivän tulokset puuttuvat. COD<sub>Cr</sub>-määrittelyssä näytteiden valmistusaikoihin (n. 2 viikkoa ennen toimitusta) todetut pitoisuudet olivat suuremmat kuin toimituksen jälkeen testauksessa todetut pitoisuudet. Kuitenkin 24.3.2004 todetut pitoisuudet vastaavat hyvin joko laskennallista pitoisuutta tai osallistujien keskiarvoa.

C1: laskennallinen pitoisuus 90,0 mg/l, X = 90,8 mg/l

C2: X = 56,3 mg/l, X<sub>rob</sub> = 55,7 mg/l

C3: X = 143 mg/l, X<sub>rob</sub> = 143 mg/l.

Laboratorioiden tulosten keskiarvot ovat suurempia kuin SYKE:ssä testauksessa todetut pitoisuudet, joten näytteissä ei ole kuljetuksessa tapahtunut muutosta.

**LIITE 5. LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE***Appendix 5. Comments sent by the participants*

Laboratorio	Kommentit näytteistä	SYKE:n toimenpide
9, 10, 11, 13, 21, 22, 23, 26, 38, 39, 46, 51, 67, 73, 85, 90	Pullot olivat vuotaneet	Pullot olivat kosteita ulkopuolelta autoklavoinnin jälkeen. Lisätään jatkossa huomautus asiasta näytteiden lähetekirjeeseen.
25, 44	Näyte pullo puuttui	Toimitettu jälkikäteen puuttuvat pullot. Lähetysten tarkistusta parannetaan.
9	M1 pullon numero kulunut laboratoriossa pois.	Numerointia tarkistetaan.
47	BOD <sub>7</sub> tulokset jäivät vajaiksi, koska käytössä litran happipullot	Laboratorion olisi pitänyt pyytää kahdet pullot.
41	Näyte pullojen numerointi selkeämmin	Kiinnitetään huomiota numerointiin.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
5	Näytteen BOD <sub>7</sub> /B1 laimennokset tehty liian pieniä, titrauksessa kulutus lähes nolla.	Ei toimenpiteitä SYKEssä.
6, 9, 10, 51	Sähköisen tuloslomakkeen e-mail- kenttä lukittu.	Vastaisuudessa sähköinen tuloslomake koekäytetään ennen lähettämistä osallistujille.
19	Sähköisen tuloslomakkeen palautus osoite selkeämmin esille.	Yhteystietojen selkeyteen kiinnitetään huomiota
25	COD <sub>Mn</sub> -tulosten kirjaamisjärjestyksessä sähköiselle lomakkeelle virhe	Järjestys korjattu SYKEssä.
28	Laboratorio ilmoittanut väärän menetelmäkoodin N <sub>tot</sub> määrittelykselle.	Menetelmäkoodi korjattu SYKEssä.

**LIITE 6. LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT TULOKSET**

Appendix 6. Results reported by the laboratories

Analyte	Sample	Unit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BOD7	B1	mg/l	200,75	138			>157	194	134,8	167	155	151,9
	B2	mg/l	26,35	22			25,2	21,7	35,1	25,4	25,0	21,4
	B3	mg/l	54,4	50			57,7	51,7		56,1	53,9	50,9
CODCr	C1	mg/l	88	72			107,8	104	108	94,4	91,8	93,6
	C2	mg/l	53	75			72,3	69,7	64	59,6	56,3	57,0
	C3	mg/l	137	123			157,2	155		145,2	144	146,6
CODMn	C2	mg/l	12,492	14,43			12,6	11,2		10,8	12,1	12,3
	M1	mg/l	27,546	32,10			29,7	25,8	27,0	27,2	27,9	26,5
Na	N1	mg/l	13,08				13,1		12,9			13,4
	N2	mg/l	32,97				31,9					33,4
	N3	mg/l	195,95				192					199
TOC	T1	mg/l	8,528		8,5	8,55		8,87				8,37
	T2	mg/l	4,654		4,8	4,79		4,84				4,48
	T3	mg/l	11,09			10,2		11,8				10,7
	T4	mg/l	43,93			36,8		50,4				37,4
Analyte	Sample	Unit	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
BOD7	B1	mg/l	191	158	145	162		175	174	154	173	167
	B2	mg/l	29,0	20,8	25,9	25,2		27,1	25,9	25,1	27,5	27,0
	B3	mg/l	59,5	61,1	55,4	60,1		60,6	58,9	57,1	49,5	59,0
CODCr	C1	mg/l	93,3	88,0	90,3	89	80,7	91,6	112	88	108	84
	C2	mg/l	58,5	52,9	51,6	49	49,1	62,3	73,0	48	60,1	46
	C3	mg/l	142	131	143	138	135	147	160	140	141	132
CODMn	C2	mg/l	11,9	12,77	12,2	11,94		12,0		14,3	12,2	11,7
	M1	mg/l	26,7	9,21	27,7	26,32		26,6		28	27,9	26,9
Na	N1	mg/l	12,6	13,2		12,99		12,8		12,8	12,9	13,3
	N2	mg/l	33,4	32,8		32,25		32,2		31,2	32,2	34,4
	N3	mg/l	206	197		192,8		193		190	199,9	196
TOC	T1	mg/l	8,19				7,66	8,96			7,89	9,22
	T2	mg/l	3,91				4,38	4,87			4,41	4,99
	T3	mg/l	11,0				10,1	12,0			10,4	11,7
	T4	mg/l	39,3				39,9	46,4			43,8	49,7
Analyte	Sample	Unit	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
BOD7	B1	mg/l	179	166	158	154		163			154	
	B2	mg/l	28,2	27,2	21,4	26,1		27,6			23	
	B3	mg/l		60,6	53,9	57,5		71,0				
CODCr	C1	mg/l	87,5	88	94,1	84,6	86		86,9		94	83,7
	C2	mg/l	56,1	55	63,7	52,4			78,3		58	
	C3	mg/l		146	153	143	145		162			128,7
CODMn	C2	mg/l	12,4	12,5	12,0	26,5						
	M1	mg/l	27,1	8,94	26,1	10,3						28,49
Na	N1	mg/l		12,6	12,7				20,8	12,40		
	N2	mg/l		31,8	33,1				27,4	31,57		
	N3	mg/l		188	197				168,8	190,18		
TOC	T1	mg/l		9,01	8,4				18,0	8,52		
	T2	mg/l		4,89	4,5				5,72			
	T3	mg/l		11,4	10,9				11,5			
	T4	mg/l		44,8	46,3				43,7	50,06		
Analyte	Sample	Unit	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
BOD7	B1	mg/l						143	109	158	159,9	
	B2	mg/l										
	B3	mg/l						55,5	53	57	57,0	
CODCr	C1	mg/l	95,1	90,2	93	68	87	86	91,0	98	98,2	89
	C2	mg/l	58,7	43,1	47		70		52,3			40
	C3	mg/l	150	140	178	120	174	150	130,3	140	178,7	130
CODMn	C2	mg/l	11,2									
	M1	mg/l	28,2									
Na	N1	mg/l	13,07									
	N2	mg/l	34,13									
	N3	mg/l	195									
TOC	T1	mg/l		9,1					8,9			
	T2	mg/l		4,8								
	T3	mg/l		11,3					10,5			
	T4	mg/l		44,7					47,1			

Analyte	Sample	Unit	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50										
BOD7	B1	mg/l		174,6	3	155	1	164,43	3	159,5	2											
	B2	mg/l																				
	B3	mg/l		62,4	3	54,8	1	59,2	2	55,40	3	65,2	2		51	1						
CODCr	C1	mg/l	100	3	88,0	2	95,5	3	109	3	91	3	84,1	4	79	1	96	3	90	3	92,1	3
	C2	mg/l													50	1					51,7	3
	C3	mg/l	157	3	135,3	2	141	3	160	3	132	3	126,3	4	147	1	146	3	136	3	134,7	3
CODMn	C2	mg/l																				
	M1	mg/l																				
Na	N1	mg/l					18,5	1	12,1	4			14,7	4	12,3	4						
	N2	mg/l					35,4	1					32,8	4								
	N3	mg/l					218	1	189,8	4			197	4	180	4						
TOC	T1	mg/l																				
	T2	mg/l																				
	T3	mg/l																				
	T4	mg/l																				
Analyte	Sample	Unit	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60										
BOD7	B1	mg/l		156	1			158,2	2	159	3	154	1			138	3					
	B2	mg/l	29,67	3	23	1																
	B3	mg/l	67,54	3	49	1		54,2	2	53,3	3	56	1			56	3					
CODCr	C1	mg/l	93,0	3	95	3	83	2	86	3	87	3	92	1	89	3	96	3	95	3	97,0	3
	C2	mg/l	52,1	3	66	3														59,5	3	
	C3	mg/l	137	3	147	3	167	2	141	3	141	3	145	1	132	3	149	3	142	3	146,5	3
CODMn	C2	mg/l	12,71	3																		
	M1	mg/l	26,82	3																		
Na	N1	mg/l	12,8	1												12,5	4					
	N2	mg/l	33,8	1												31,0	4					
	N3	mg/l	202	1												196	4					
TOC	T1	mg/l	9,037	1	8,4	1																
	T2	mg/l	4,872	1	4,6	1																
	T3	mg/l	10,865	1	11	1																
	T4	mg/l	44,245	1	45	1																
Analyte	Sample	Unit	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70										
BOD7	B1	mg/l		181,0	1		140,9	1	159	2		173	1	168,0	2	152	2	148	1			
	B2	mg/l		27,6	1																	
	B3	mg/l		62,2	1		47,8	1	53	2		62	1	65,2	2	55,9	2	61,0	1			
CODCr	C1	mg/l	80,0	4	80	1	97,3	3	73	3	88	1	92	3	86	3	100	3	87	3	98	3
	C2	mg/l	52,9	4	38	1	61,8	3														
	C3	mg/l	114,4	4	122	1	155,4	3	135	3	140	1	139	3	136	3	150	3	145	3	147	3
CODMn	C2	mg/l		10,9	1																	
	M1	mg/l		30,2	1																	
Na	N1	mg/l		12,6	4	13	4	13,5	4											12,8	4	
	N2	mg/l		32,5	4	32,6	4	32,6	4											33,0	4	
	N3	mg/l		199	4	194	4	201,8	4											192	4	
TOC	T1	mg/l		8,65	1																	
	T2	mg/l		4,76	1																	
	T3	mg/l		11,11	1																	
	T4	mg/l		46,51	1																	
Analyte	Sample	Unit	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80										
BOD7	B1	mg/l	106,3	4	176	1	154,45	1		198	3	168	2	167	2	149	1	143,0	1			
	B2	mg/l		25,3	1	23,55	1		18,5	3	25,0	2	26,0	2	25,1	1	24,8	1				
	B3	mg/l	51,1	4							59,5	2										
CODCr	C1	mg/l	88,1	4	92	1		92,1	3	88,3	1	87,5	1	81,2	1	97,9	1	107,7	3	95	3	
	C2	mg/l		58	1		55,2	3	52,5	1	55,3	1	54,4	1	58,4	1	43,0	3	62	3		
	C3	mg/l	137,1	4							147	1							155	3		
CODMn	C2	mg/l		11,0	1						11,4	1							11,7	1		
	M1	mg/l		25,2	1						26,7	1							26,7	1		
Na	N1	mg/l									12,4	2										
	N2	mg/l									32,2	2										
	N3	mg/l									196	2										
TOC	T1	mg/l		9,29	1						8,60	1										
	T2	mg/l		4,99	1						4,67	1										
	T3	mg/l																				
	T4	mg/l																				
Analyte	Sample	Unit	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90										
BOD7	B1	mg/l	169	1	163	1	178	1	171	3	164	1	137,04	2	153	1			182	1	155,2	3
	B2	mg/l	26,7	1	26,5	1	26,2	1	37,5	3	23,4	1	21,51	2	25,0	1			27,7	1		
	B3	mg/l	58,5	1	62,1	1	57,3	1	58,2	3	54,5	1			54,1	1					52,5	3
CODCr	C1	mg/l	83,6	1	66,1	2	90,3	3			88,2	1	90,305	4	97,7	1	78,0	1	105	3	96,8	3
	C2	mg/l	50,8	1	49,9	2	52,3	3			57,6	1	52,48	4	65,2	1	43,6	1	61,8	3		
	C3	mg/l	142	1	153	2	138	3			140	1			148	1	131	1			144,4	3
CODMn	C2	mg/l							11,8	1	11,7	1			11,1	1	12,9	1				
	M1	mg/l							26,8	1	26,6	1			25,9	1	26,4	1				
Na	N1	mg/l							12,3	1					12,6	1	13,3	1				



Analyte	Sample	Unit	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Na	N2	mg/l				31,1	1		31,9	1	34,1	1
	N3	mg/l				184	1		182	1	198	1
TOC	T1	mg/l										9
	T2	mg/l										1
	T3	mg/l										
	T4	mg/l										47
Analyte	Sample	Unit	91									
BOD7	B1	mg/l										
	B2	mg/l										
	B3	mg/l										
CODCr	C1	mg/l	90,5	1								
	C2	mg/l	57,2	1								
	C3	mg/l										
CODMn	C2	mg/l										
	M1	mg/l										
Na	N1	mg/l										
	N2	mg/l										
	N3	mg/l										
TOC	T1	mg/l										
	T2	mg/l										
	T3	mg/l										
	T4	mg/l										

**LIITE 7.1 ANALYYSIMENETELMÄT***Appendix 7.1 Analytical methods*

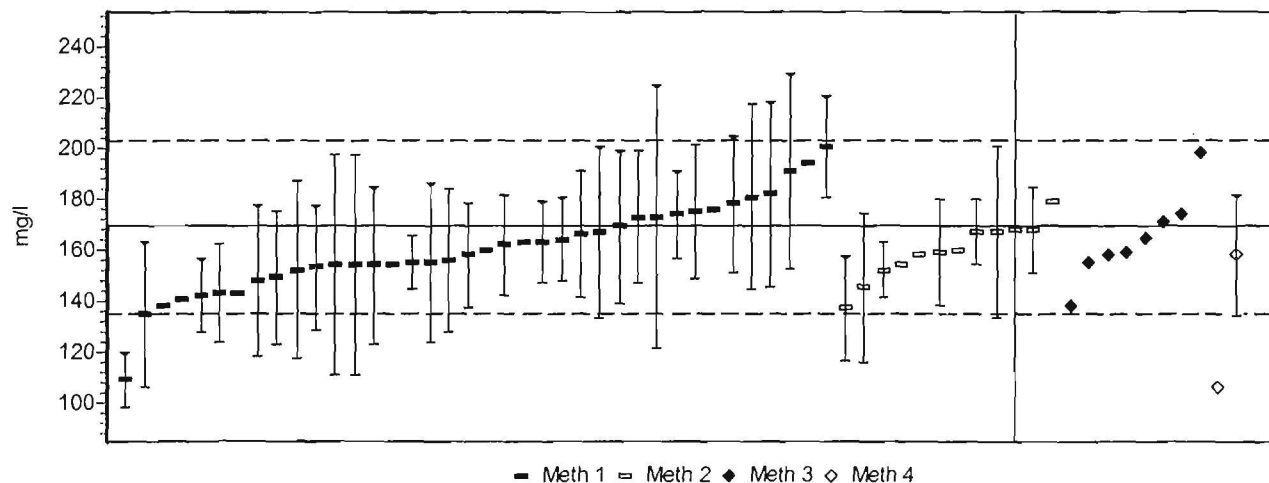
Määrittäminen <i>Analyte</i>	Koodi <i>Code</i>	Menetelmä <i>Method</i>
<b>BOD<sub>7</sub></b>	1	SFS - EN 1889 - 1, ATU-lisäys
	2	SFS 5508, ATU-lisäys
	3	SFS 3019, ei ATU-lisäystä
<b>COD<sub>Cr</sub></b>	1	SFS 5504 (semikromimenetelmä)
	2	SFS 3020
	3	Valmisputkimenetelmä, spektrofotometrinen mittaus
	4	Valmisputkimenetelmä, titraus
	5	Muu
<b>COD<sub>Mn</sub></b>	1	SFS 3036
	2	SFS – EN ISO 8647
	3	Muu
<b>TOC</b>	1	Poltto 600-800 °C
	2	Poltto 900-1000 °C
	3	UV-hapetus, persulfaattihapetus 70-100 °C
	4	Muu
<b>Na</b>	1	AAS / liekki
	2	ICP / AES
	3	IC
	4	Liekkifotometri
	5	Muu

# LIITE 7.2. MENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT LABORATORIODIEN TULOKSET

Appendix 7.2. Results grouped according to the methods

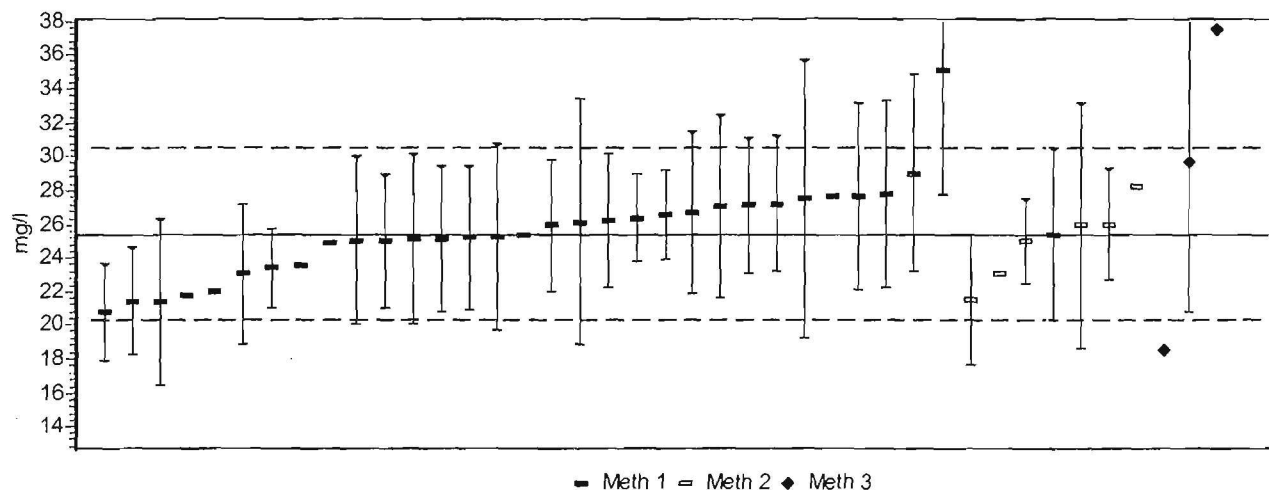
Analyytti (Analyte) BOD7

Näyte (Sample) B1



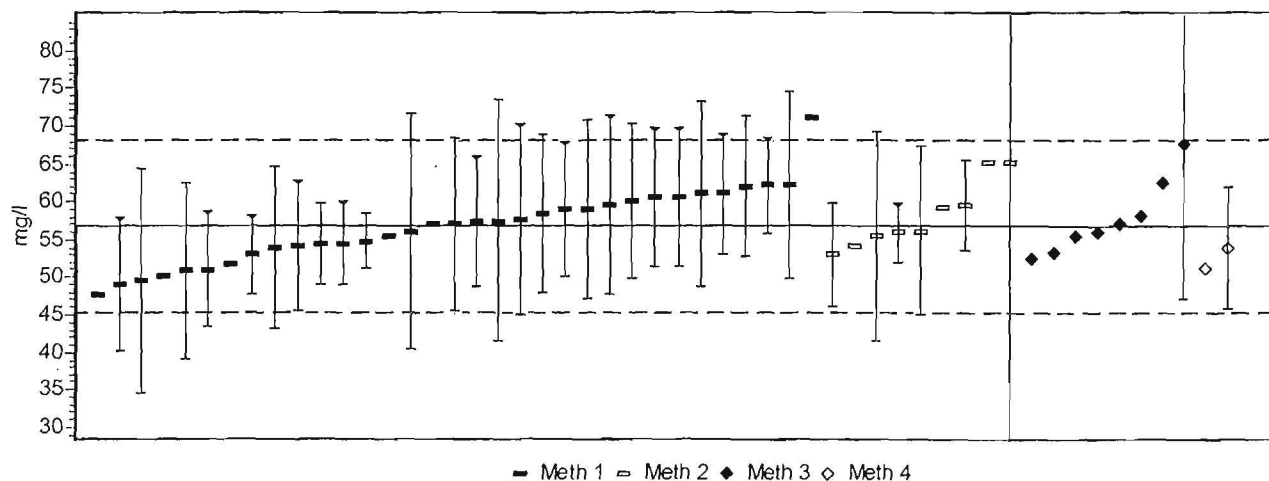
Analyytti (Analyte) BOD7

Näyte (Sample) B2



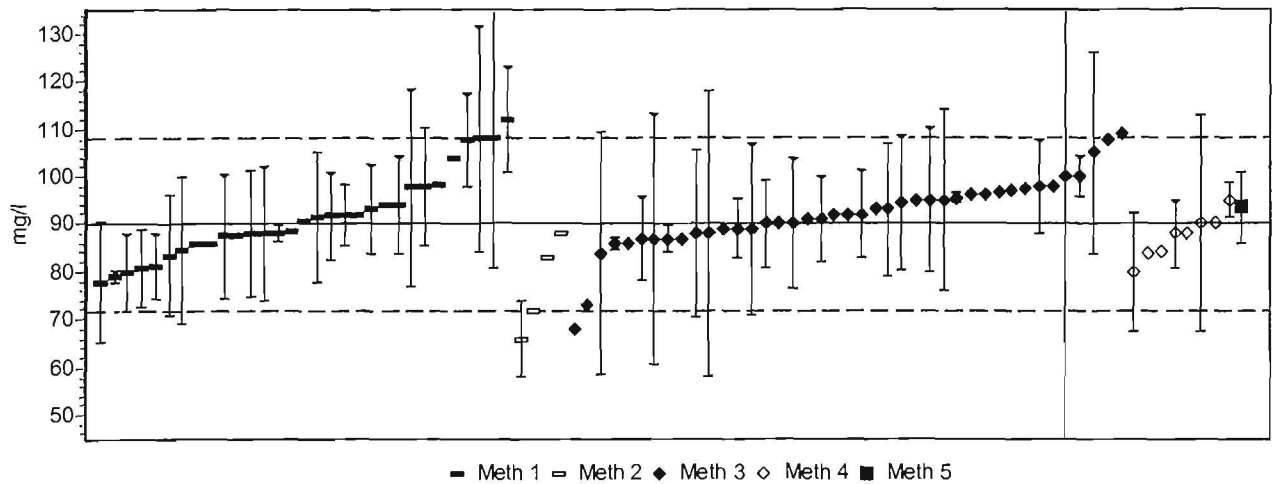
Analyytti (Analyte) BOD7

Näyte (Sample) B3



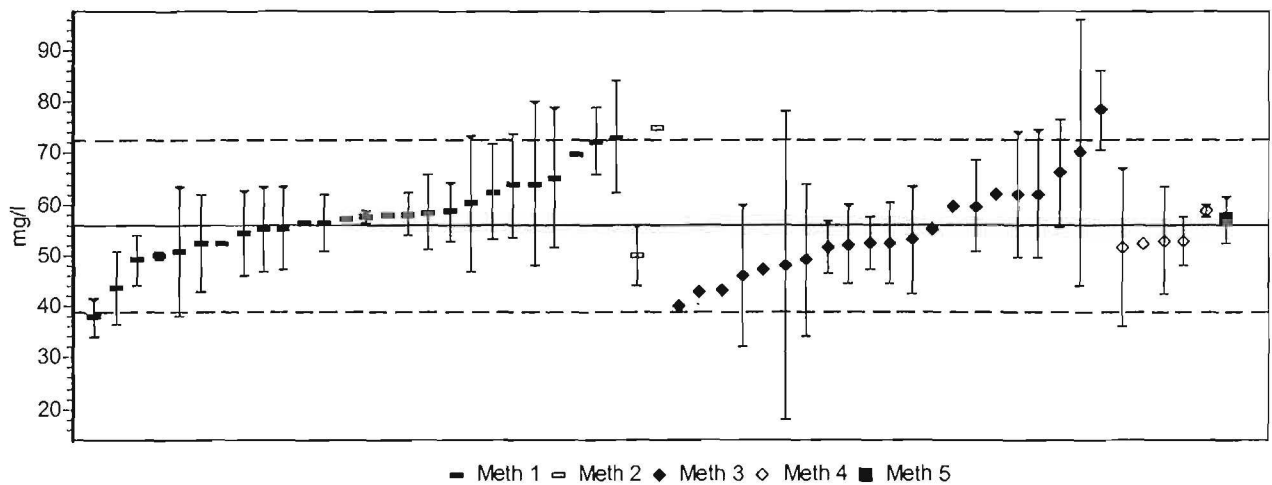
Analyytti (Analyte) CODCr

Näyte (Sample) C1



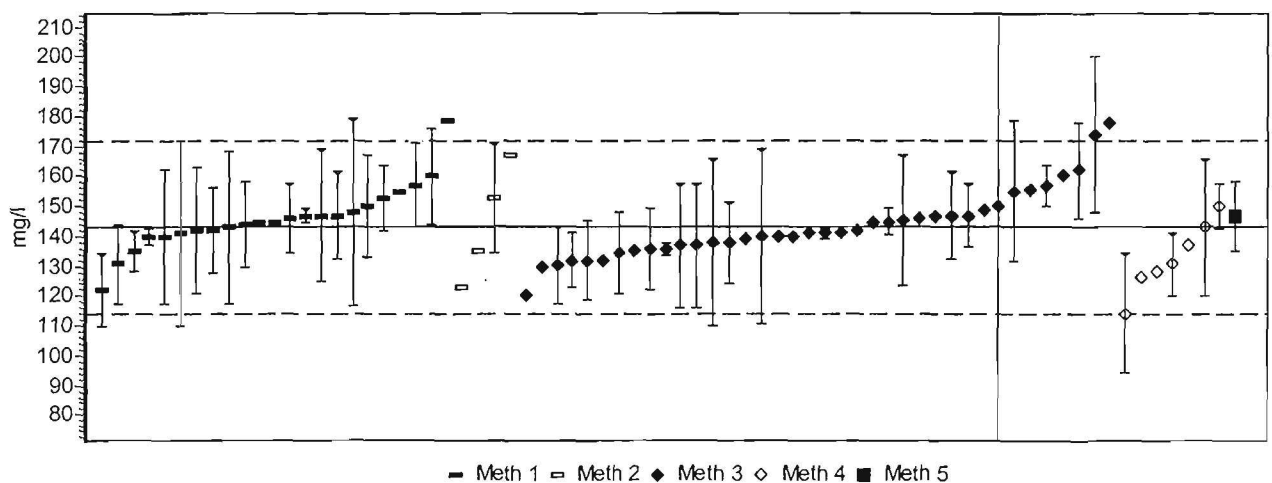
Analyytti (Analyte) CODCr

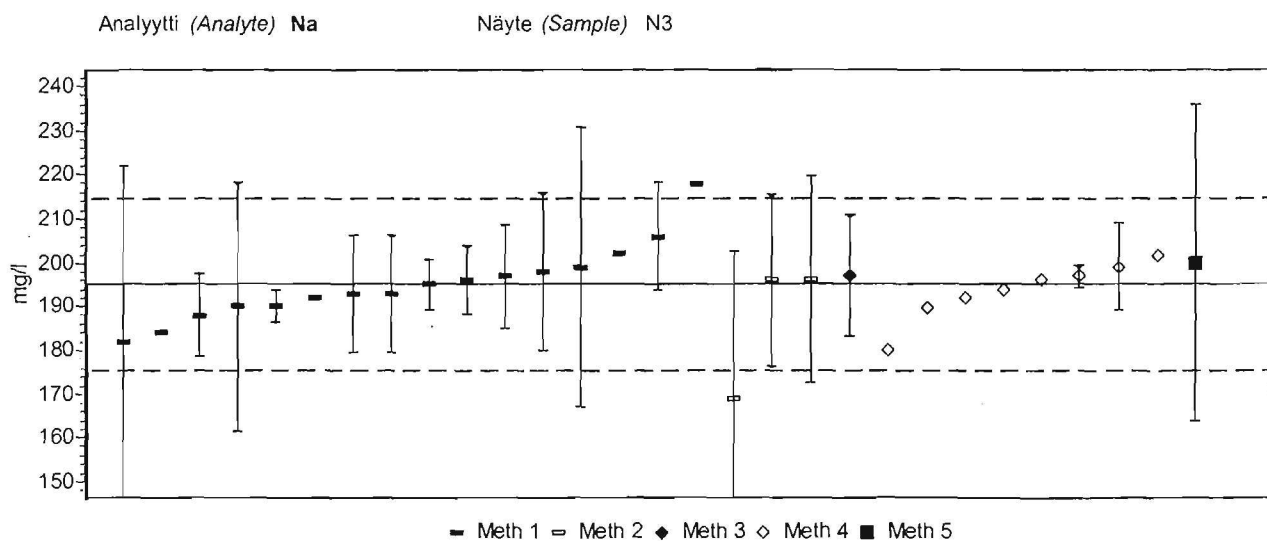
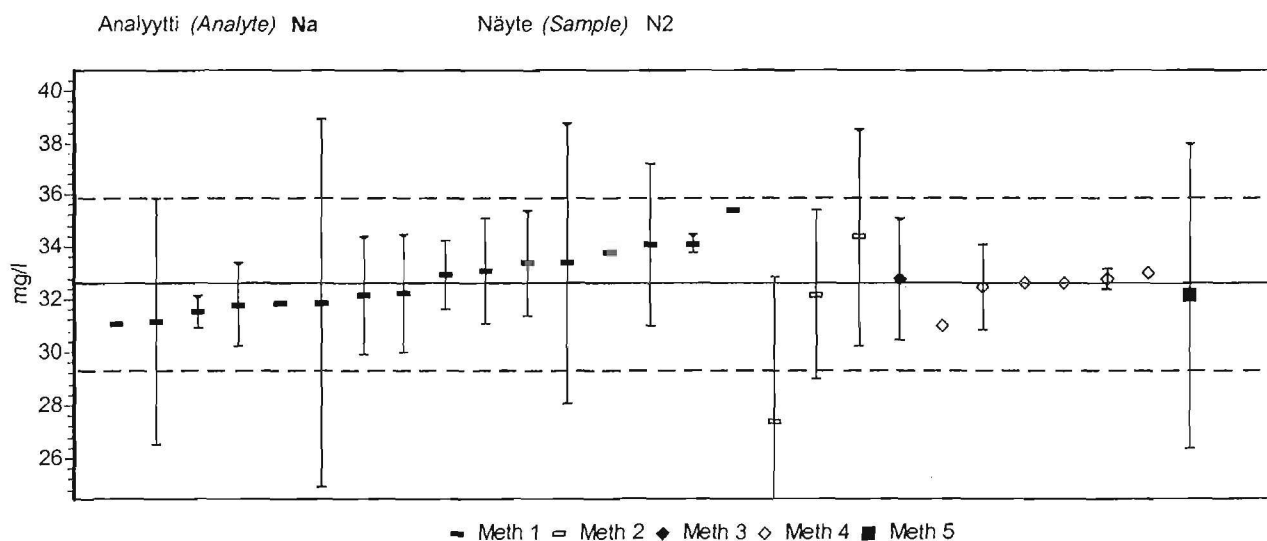
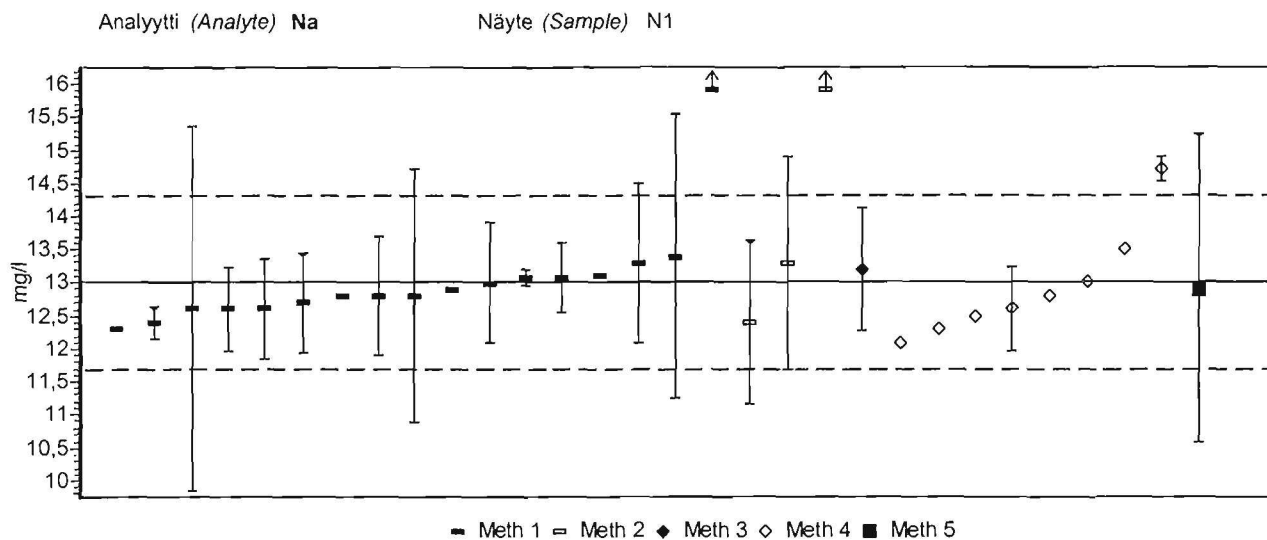
Näyte (Sample) C2



Analyytti (Analyte) CODCr

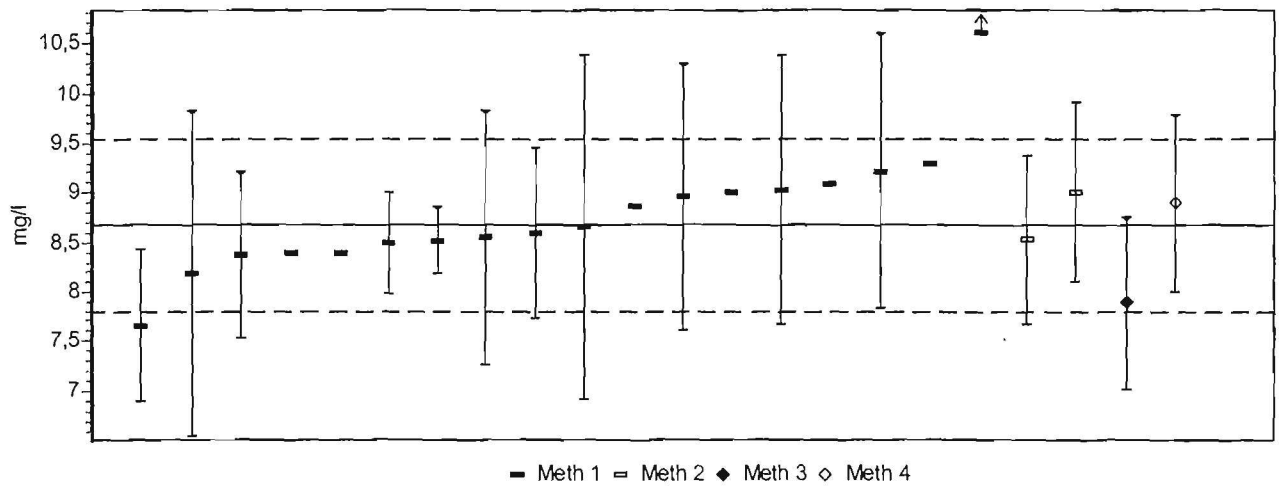
Näyte (Sample) C3





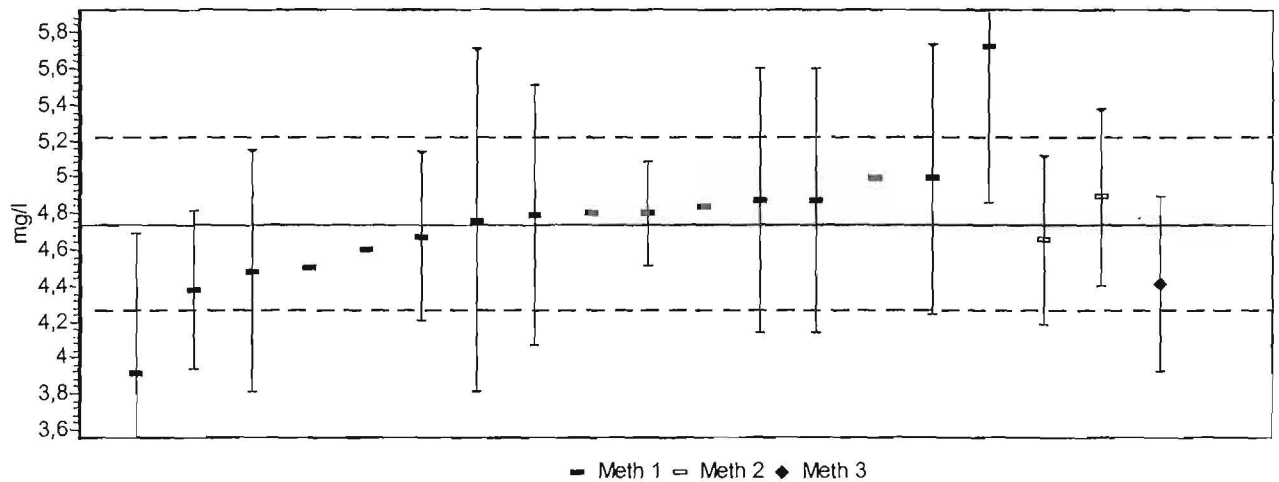
Analyytti (Analyte) TOC

Näyte (Sample) T1



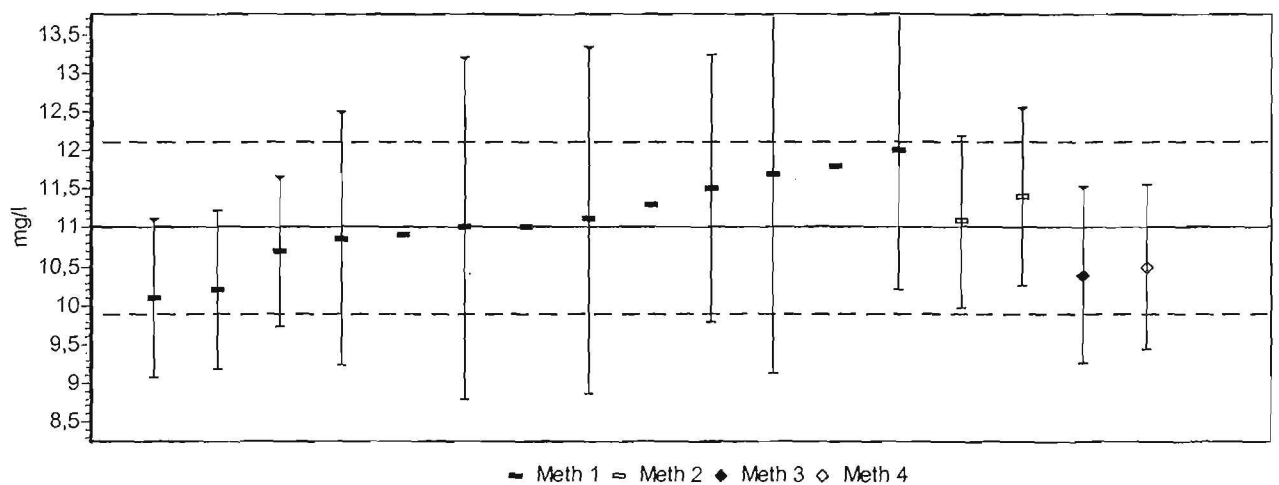
Analyytti (Analyte) TOC

Näyte (Sample) T2



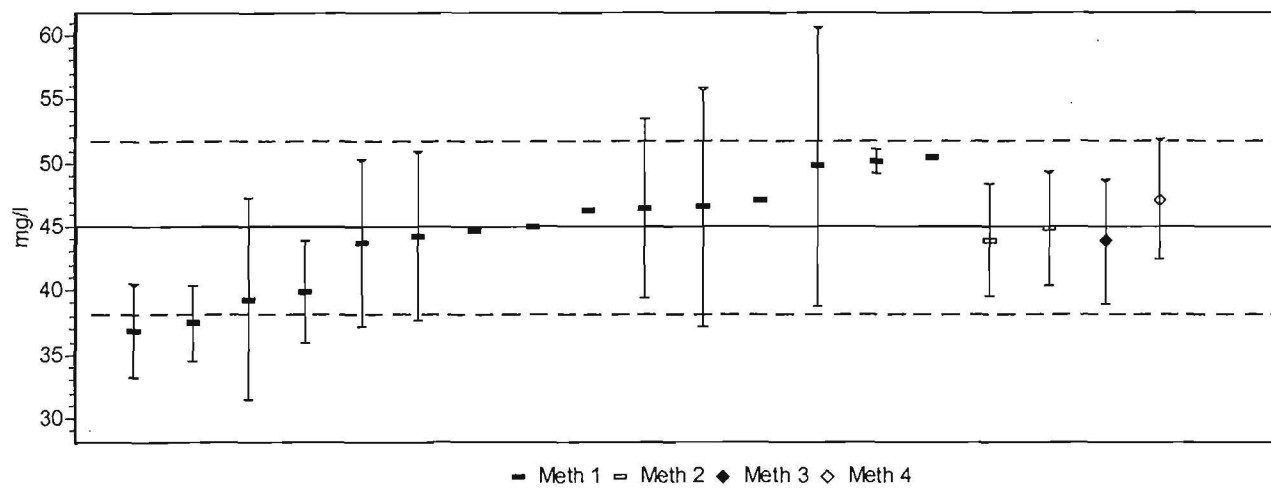
Analyytti (Analyte) TOC

Näyte (Sample) T3



Analyytti (Analyte) TOC

Näyte (Sample) T4



**LIITE 7.3. MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA**  
*Appendix 7.3 Significant differences between the results obtained by differentl methods*

Tarkastelu on tehty näytteille, joissa tulosten lukumäärä vähintään kolme.

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Menetelmä <i>Method</i>	X mg/l	s mg/l	n	Merkitsevä ero <i>Significant dif- ference</i>
COD <sub>Cr</sub> mg/l	C1	1. SFS 5504 (semimikromenetelmä)	91,6	9,074	31	X: men 1-2
		2. SFS 3020 (makromeenetelmä)	77,28	10,01	4	X: men 2-3
		3. Valmisputkimenetelmä (spektrofotometrinen)	92,15	7,589	41	X: men 2-4
		4. Valmisputkimenetelmä (titraus)	87,45	4,725	8	s: men 1-4 s: men 2-3 s: men 2-4
	C2	1. SFS 5504 (semimikromenetelmä)	57,37	8,00	26	s: men 1-4 s: men 3-4
		3. Valmisputkimenetelmä (spektrofotometrinen)	54,84	9,617	21	
		4. Valmisputkimenetelmä (titraus)	53,72	2,836	5	
	C3	1. SFS 5504 (semimikromenetelmä)	146,0	10,89	23	X: men 1-4 X: men 3-4 s: men 1-2
		2. SFS 3020	144,6	19,37	4	
		3. Valmisputkimenetelmä (spektrof.)	143,5	11,74	38	
		4. Valmisputkimenetelmä (titraus)	132,9	11,68	7	
Na	N1	1. AAS/liekki	12,84	0,307	16	s: men 1-4
		4. Liekkifotometri	12,94	0,833	8	
	N3	2. ICP/AES	186,9	15,7	3	s: men 2-4
		4. Liekkifotometri	193,7	6,72	8	



**LIITE 8. VERTAILUARVON MÄÄRITTÄMINEN JA SEN MITTAUSEPÄVARMUUS**  
*Appendix 8. Evaluation of the assigned value and its uncertainty*

Analyytti <i>Analyte</i> mg/l	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i> mg/l	Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned values</i>	s <sub>Rob</sub> mg/l	n	Mittausepävar- muus <sup>1)</sup> <i>Uncertainty</i> U <sub>c</sub> % (= 2u <sub>c</sub> %)
BOD <sub>7</sub>	B1	169	Laskennallinen pitoisuus	14,41	61	2,7
	B2	25,4	Robusti- keskiarvo	2,70	41	4,1
	B3	56,7	Robusti- keskiarvo	4,53	52	2,7
COD <sub>Cr</sub>	C1	90,0	Laskennallinen pitoisuus	6,73	85	2,0
	C2	55,7	Robusti- keskiarvo	7,23	55	4,3
	C3	143	Robusti- keskiarvo	9,60	73	1,9
COD <sub>Mn</sub>	C2	12,1	Laskennallinen pitoisuus	0,77	29	2,0
	M1	26,9	Robusti- keskiarvo	1,17	31	1,9
Na	N1	13,0	Laskennallinen pitoisuus	0,42	30	1,5
	N2	32,6	Robusti- keskiarvo	1,12	27	1,6
	N3	195	Robusti- keskiarvo	5,70	29	0,6
TOC	T1	8,67	Laskennallinen pitoisuus	0,44	22	2,7
	T2	4,74	Robusti- keskiarvo	0,22	19	2,6
	T3	11	Robusti- keskiarvo	0,61	17	3,3
	T4	44,9	Robusti- keskiarvo	2,96	19	3,7

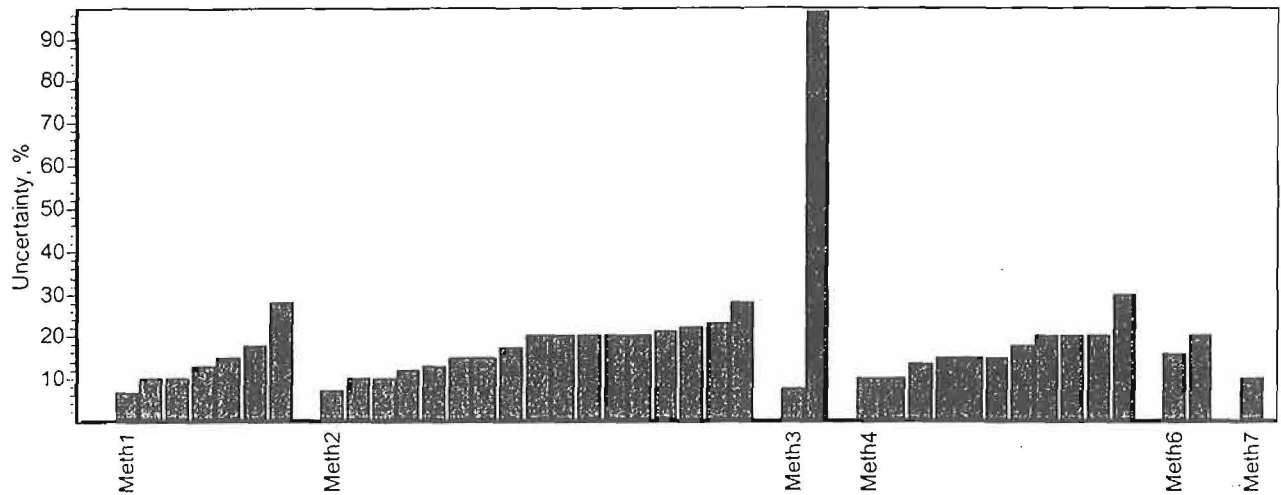
<sup>1)</sup> 95 % merkitsevyystasolla: laskettu s<sub>Rob</sub>:n avulla (u<sub>c</sub> = 1,23 s<sub>Rob</sub>/√p, missä p = tulosten lukumäärä)

LIITE 9. LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT MITTAUSEPÄVARMUUDET ARVIOINTIMENETTE-  
LYN MUKAISESTI RYHMITELTYNÄ

Appendix 9. Measurement uncertainties reported by the participants grouped according to the evaluation method

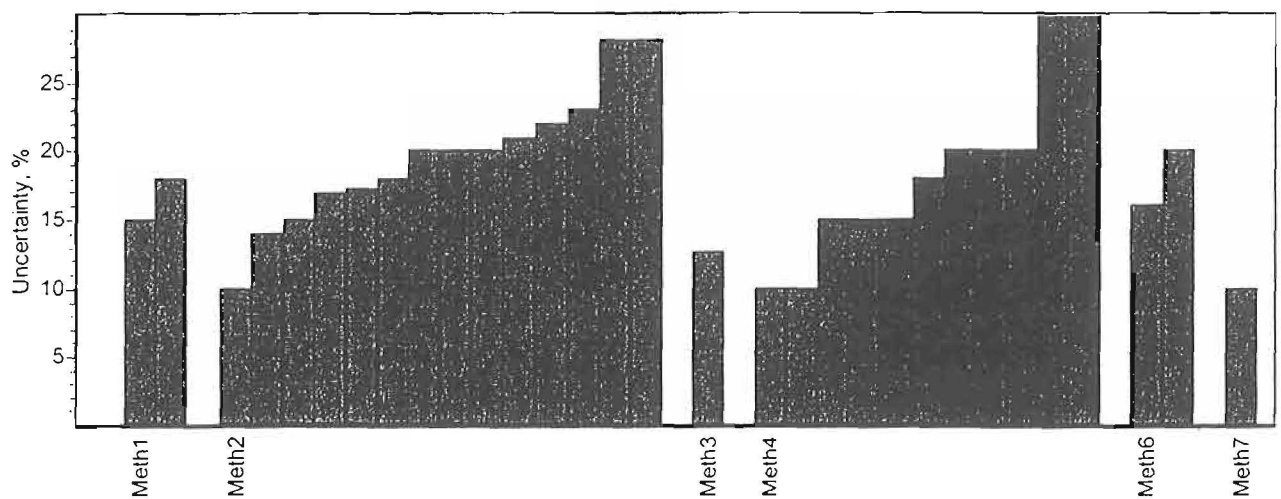
Analyytti (Analyte) BOD7

Näyte (Sample) B1



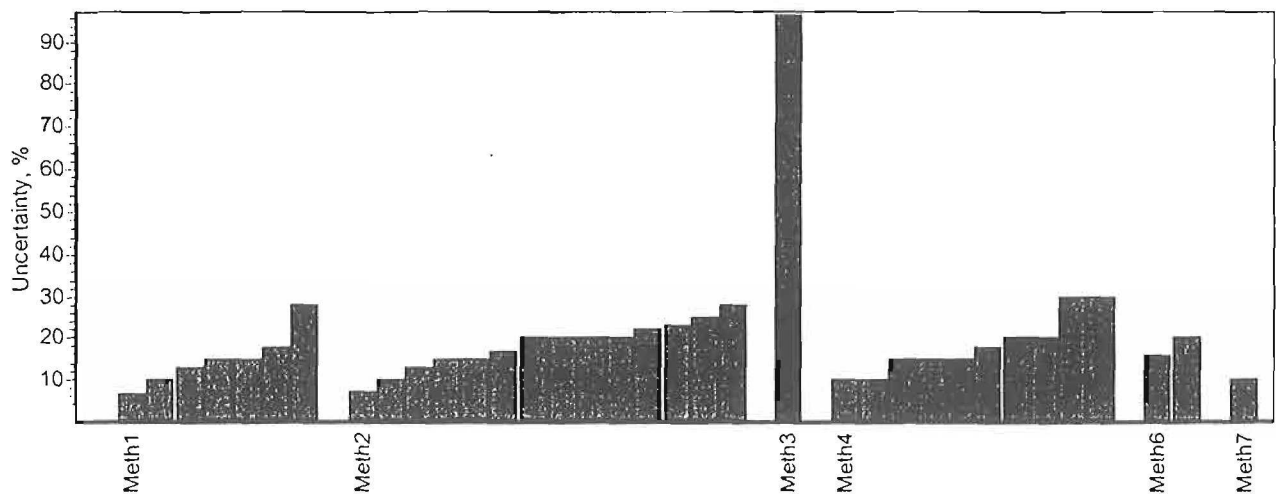
Analyytti (Analyte) BOD7

Näyte (Sample) B2

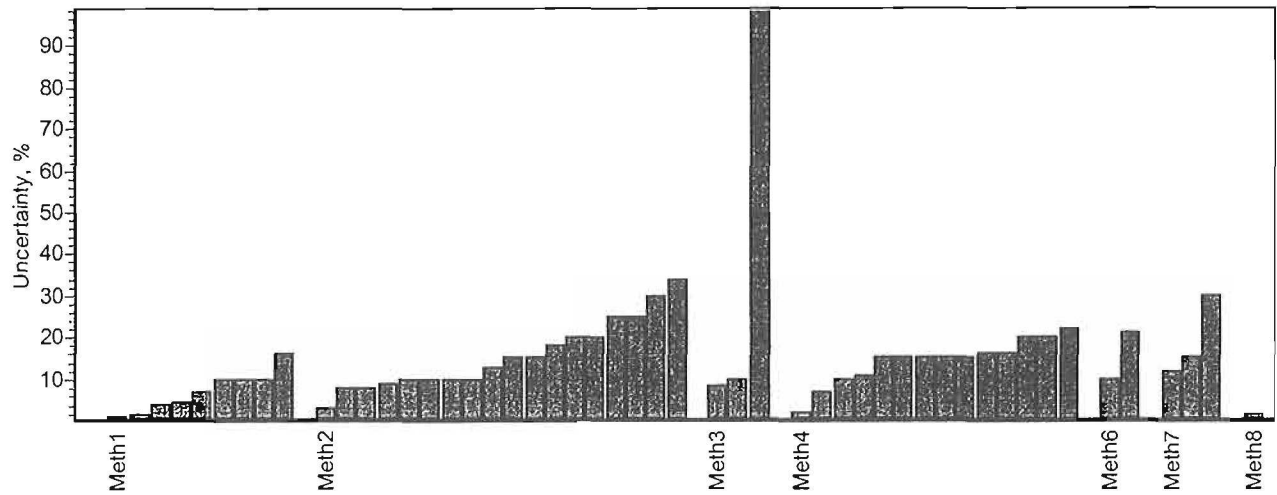


Analyytti (Analyte) BOD7

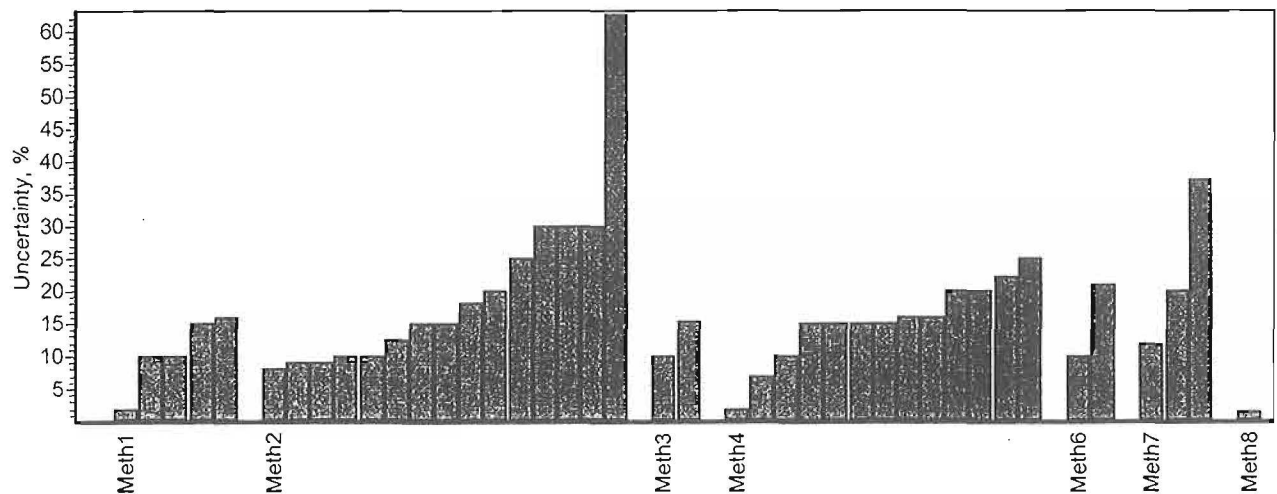
Näyte (Sample) B3



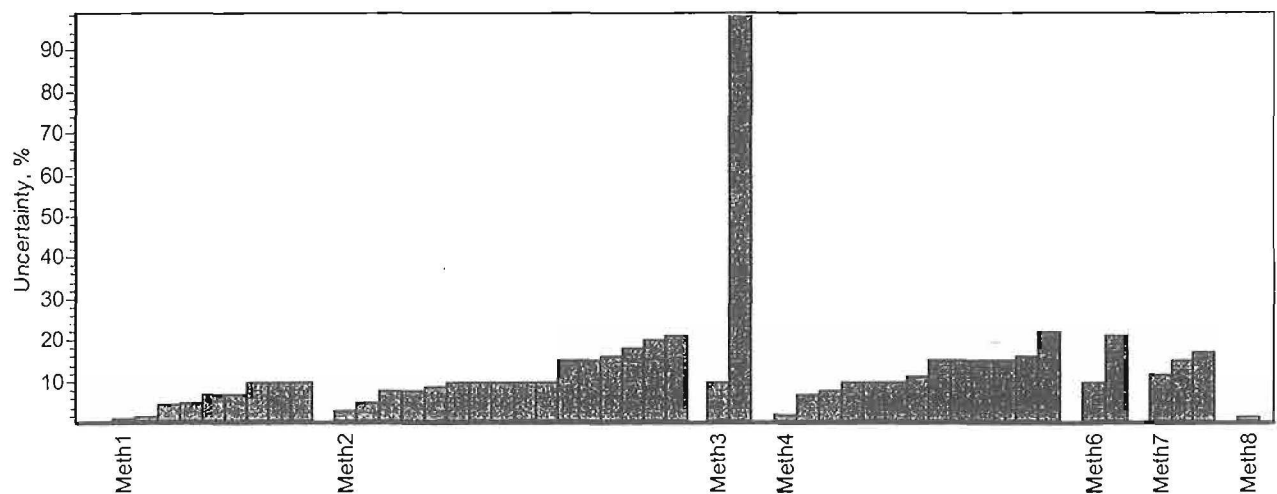
Analyytti (Analyte) CODCr      Näyte (Sample) C1



Analyytti (Analyte) CODCr      Näyte (Sample) C2

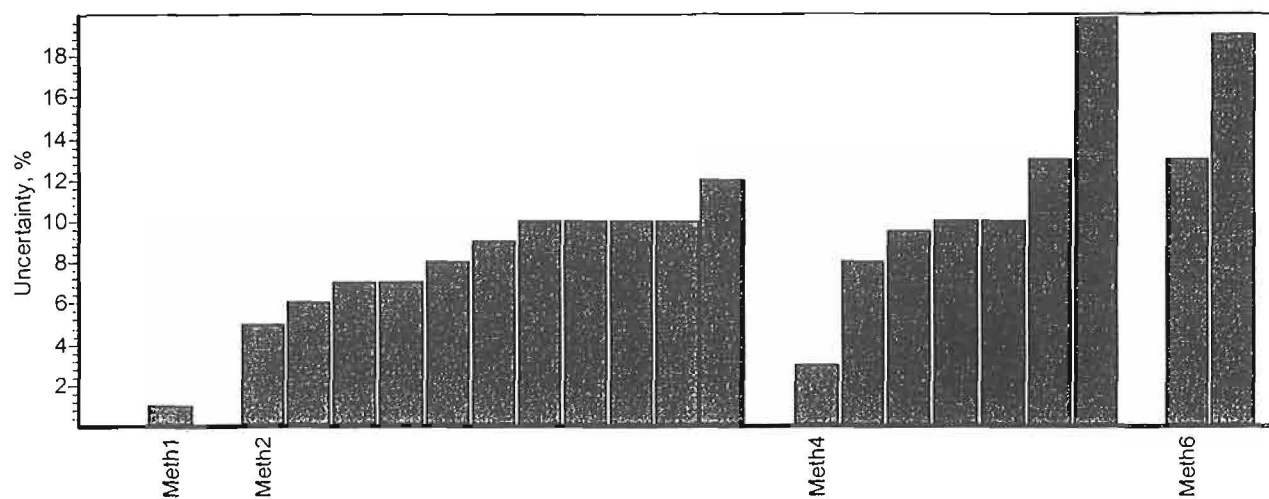


Analyytti (Analyte) CODCr      Näyte (Sample) C3



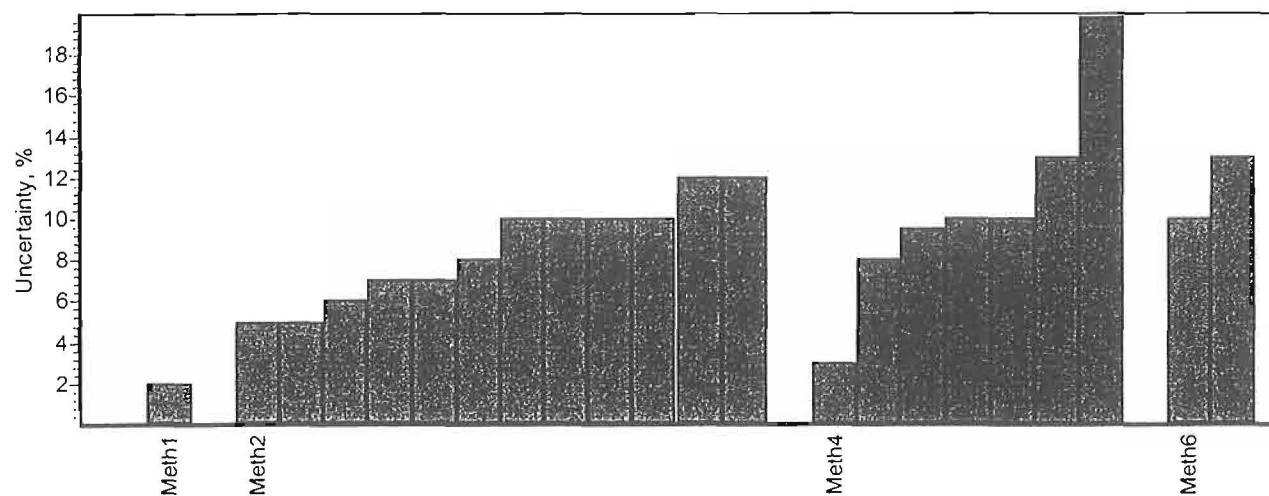
Analyytti (Analyte) CODMn

Näyte (Sample) C2



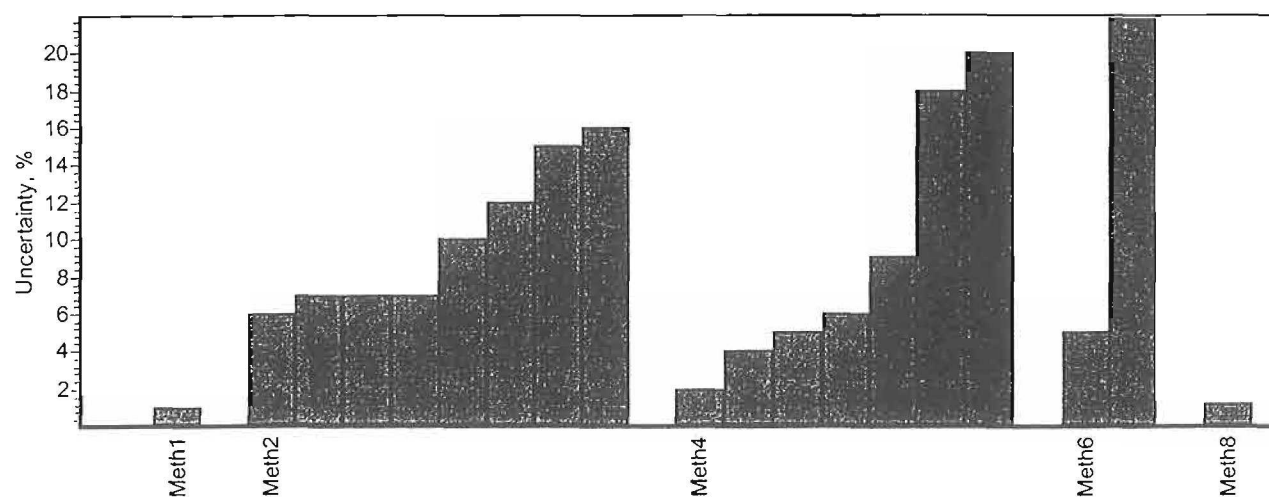
Analyytti (Analyte) CODMn

Näyte (Sample) M1



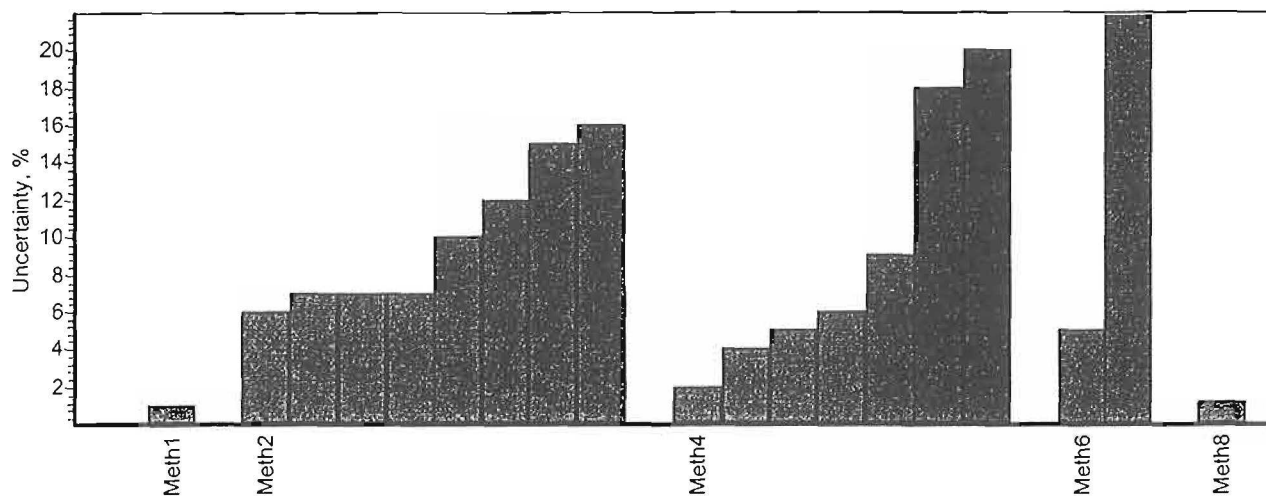
Analyytti (Analyte) Na

Näyte (Sample) N1



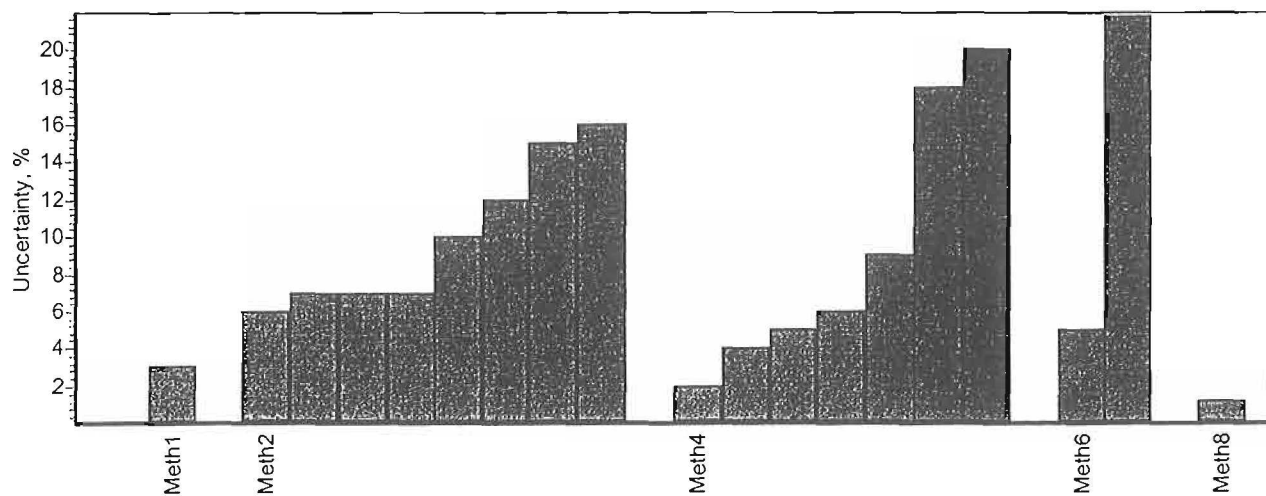
Analyytti (Analyte) Na

Näyte (Sample) N2



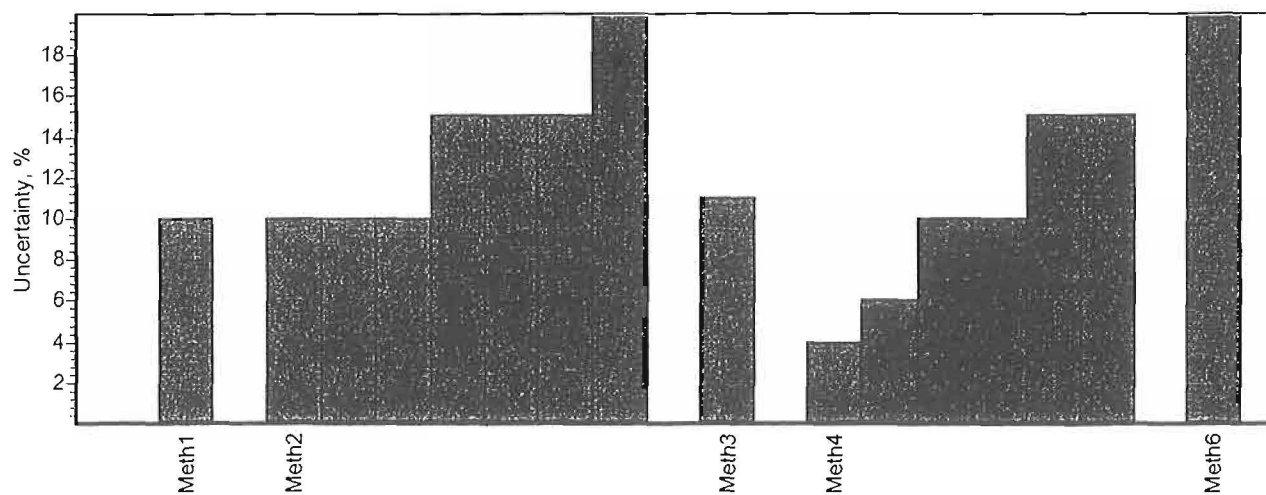
Analyytti (Analyte) Na

Näyte (Sample) N3



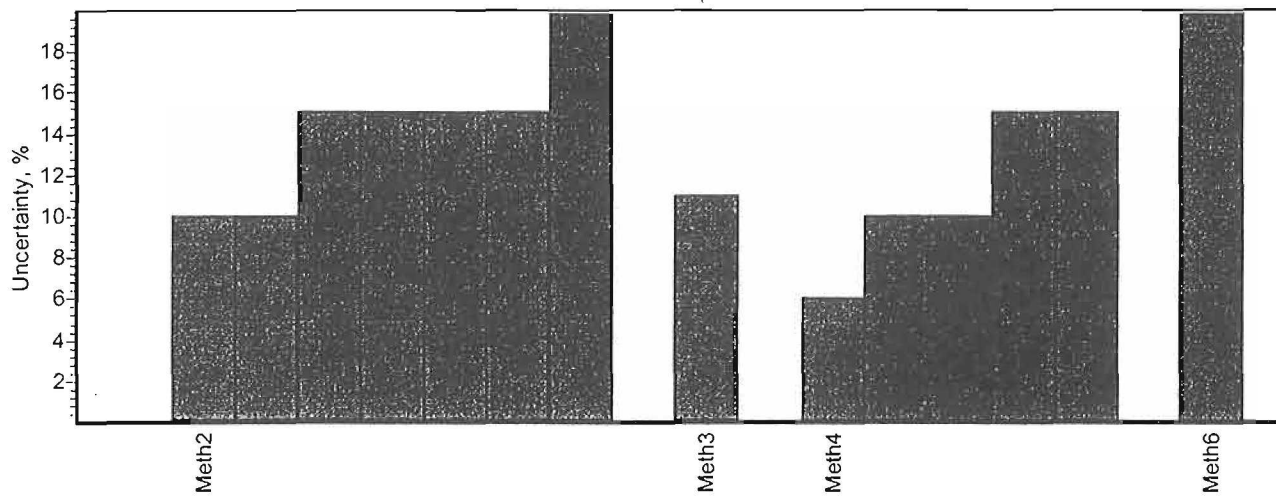
Analyytti (Analyte) TOC

Näyte (Sample) T1



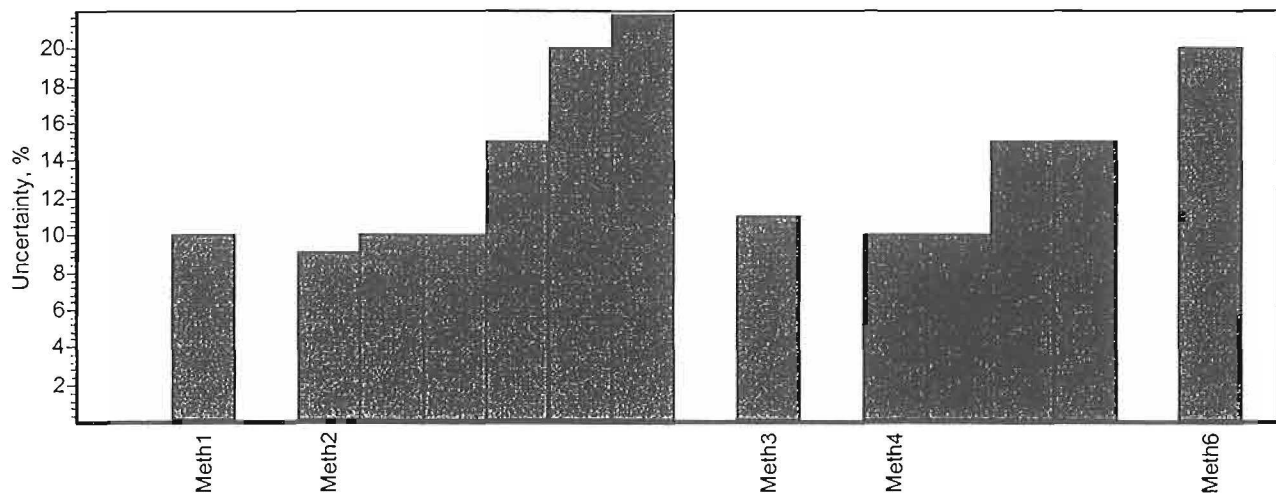
Analyytti (Analyte) TOC

Näyte (Sample) T2



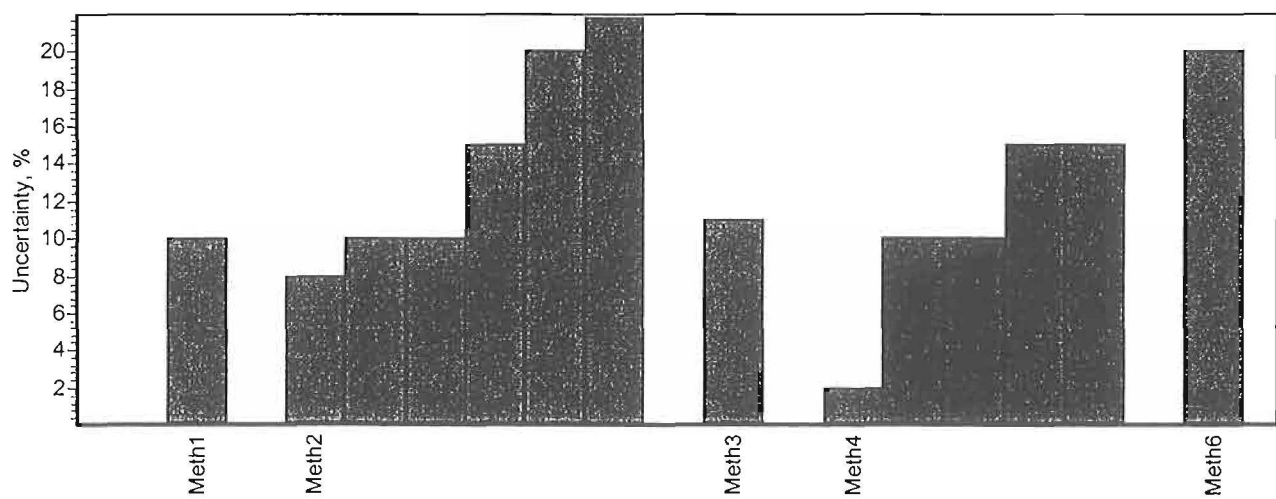
Analyytti (Analyte) TOC

Näyte (Sample) T3



Analyytti (Analyte) TOC

Näyte (Sample) T4

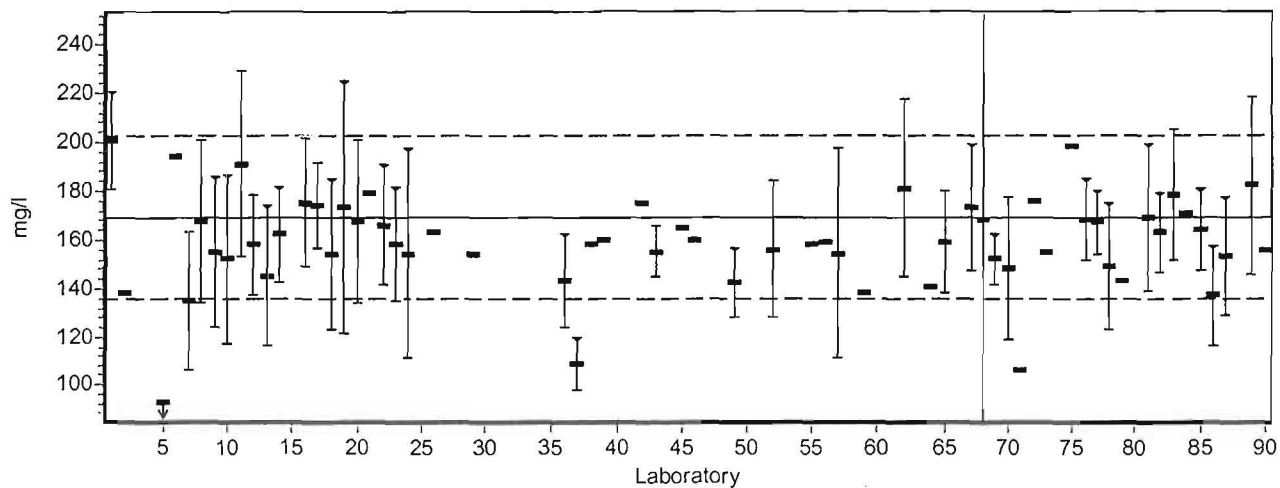


# LIITE 10. TULOKSET JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDET

Appendix 10. Results and uncertainty estimates reported by the laboratories

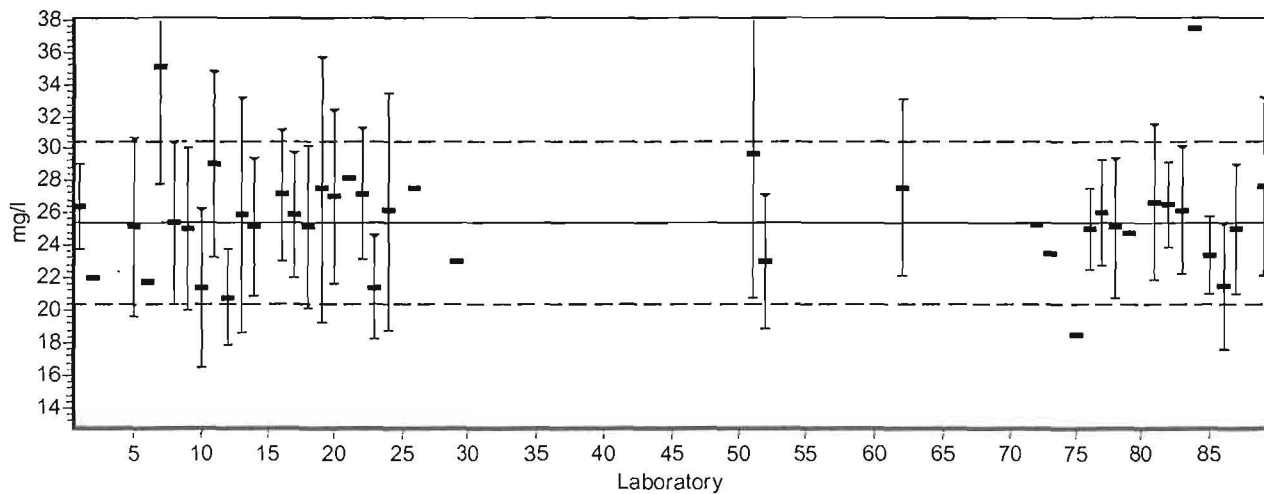
Analyytti (Analyte) BOD7

Näyte (Sample) B1



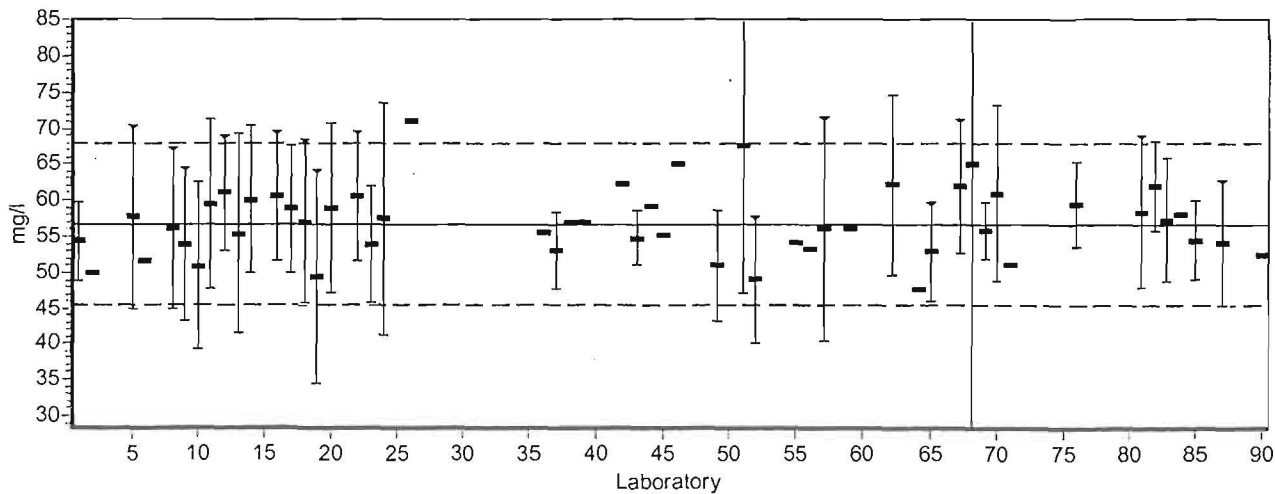
Analyytti (Analyte) BOD7

Näyte (Sample) B2



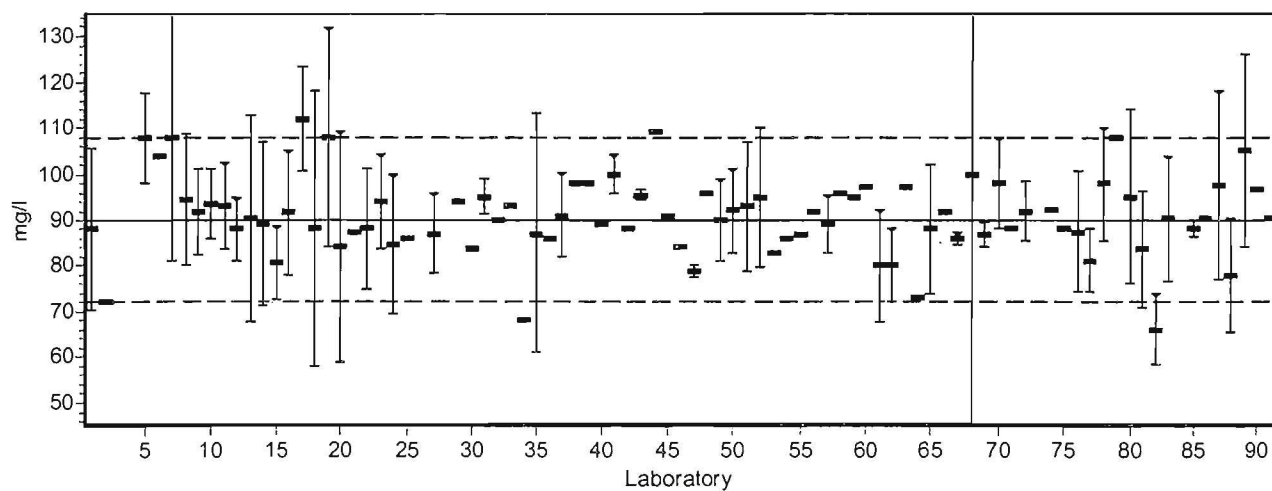
Analyytti (Analyte) BOD7

Näyte (Sample) B3



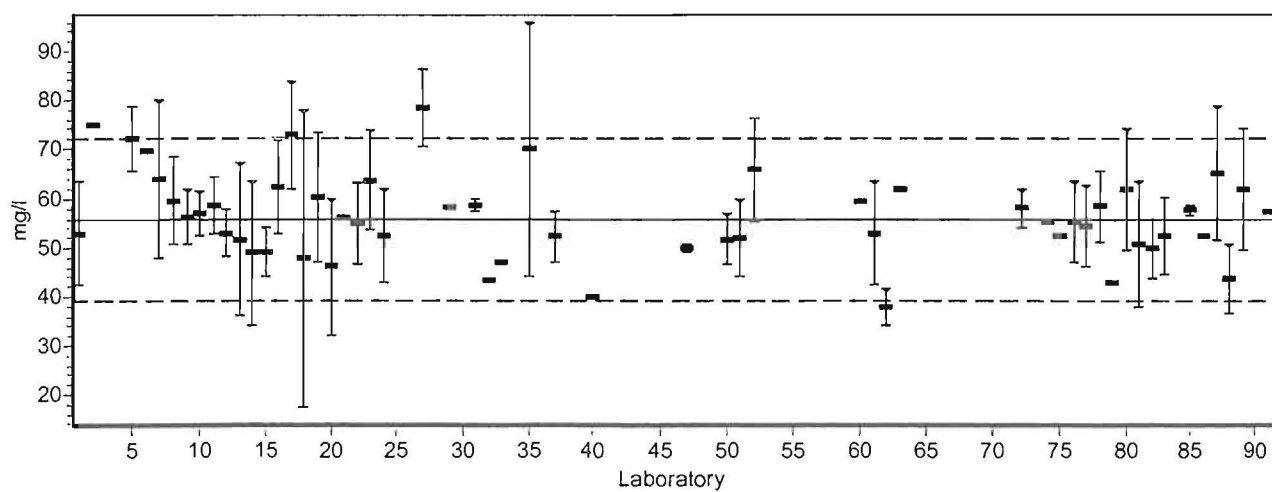
Analyytti (Analyte) CODCr

Näyte (Sample) C1



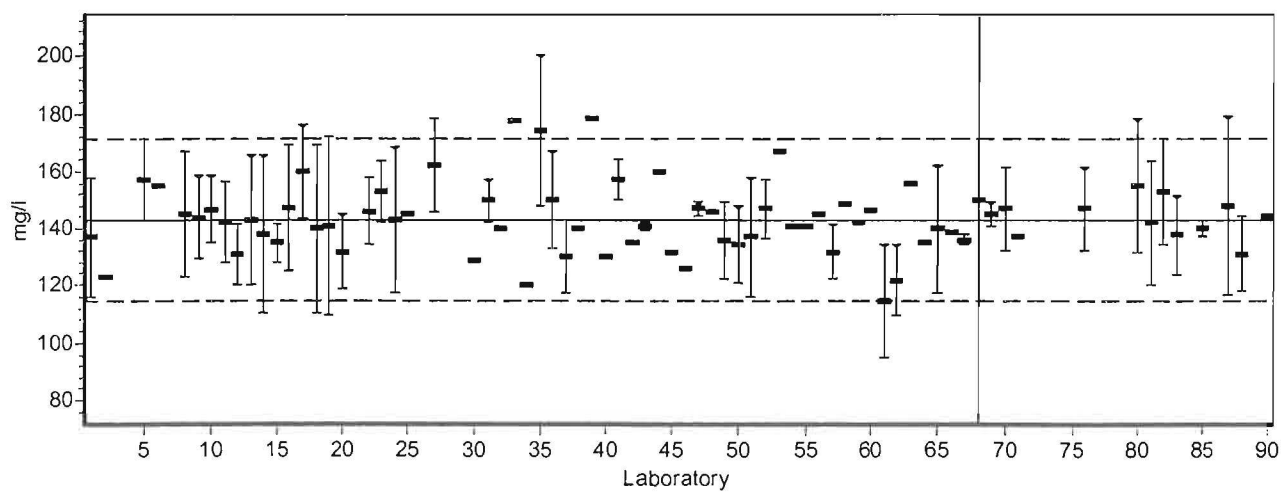
Analyytti (Analyte) CODCr

Näyte (Sample) C2



Analyytti (Analyte) CODCr

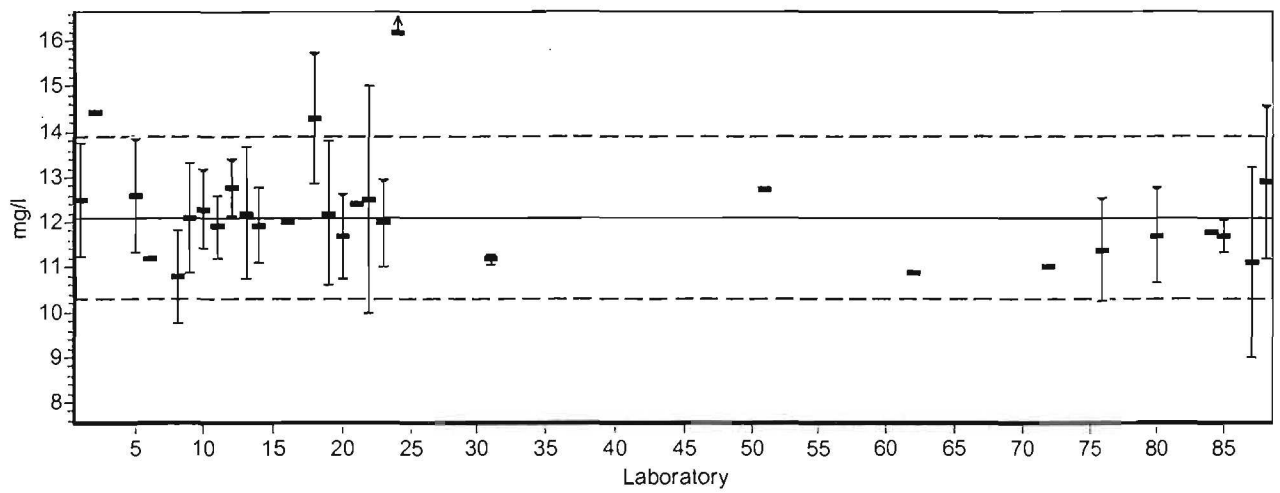
Näyte (Sample) C3





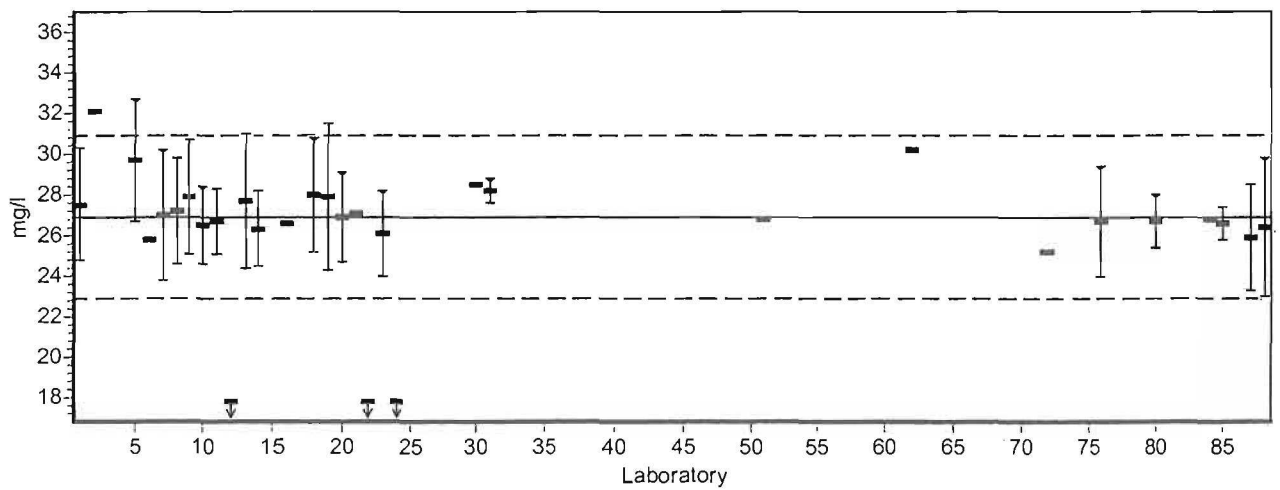
Analyytti (Analyte) CODMn

Näyte (Sample) C2



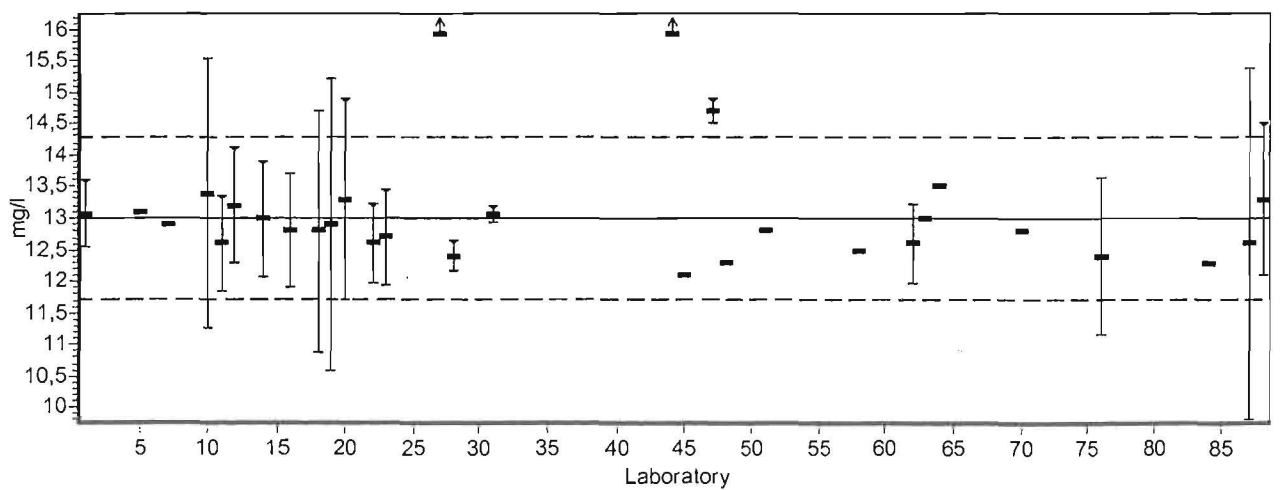
Analyytti (Analyte) CODMn

Näyte (Sample) M1



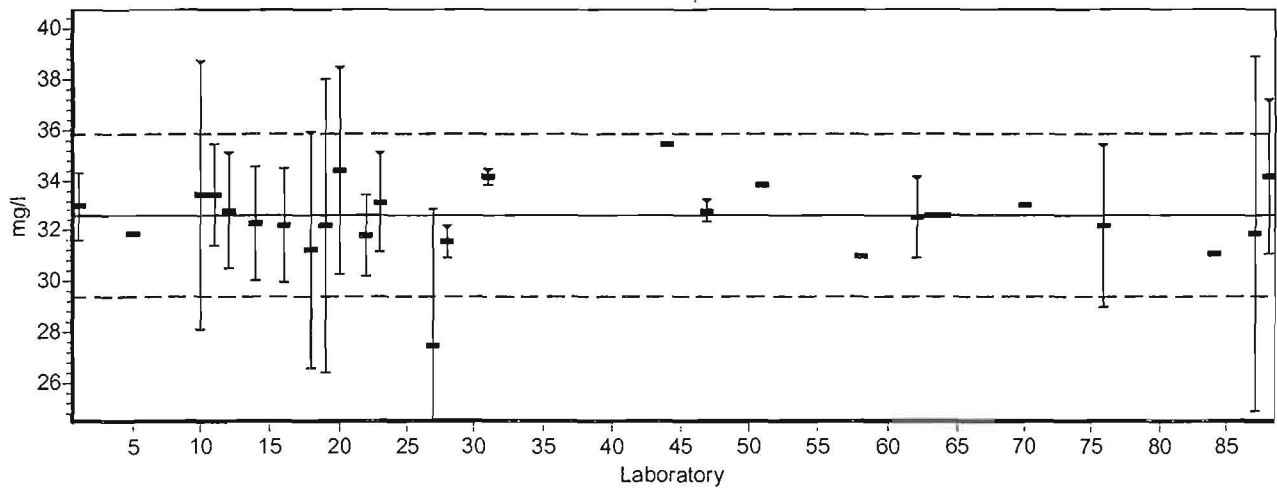
Analyytti (Analyte) Na

Näyte (Sample) N1



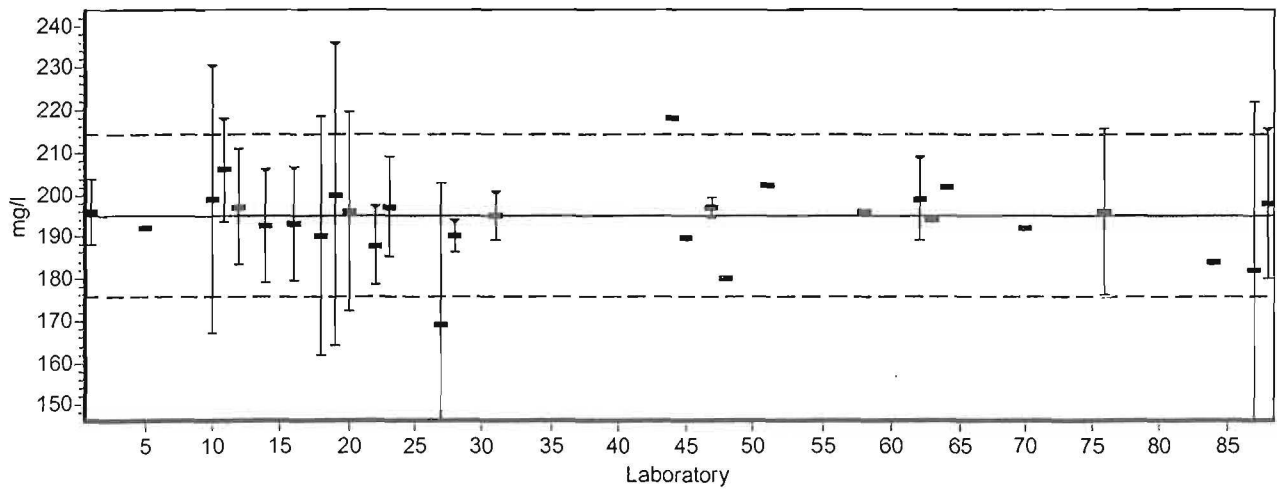
Analyytti (Analyte) Na

Näyte (Sample) N2



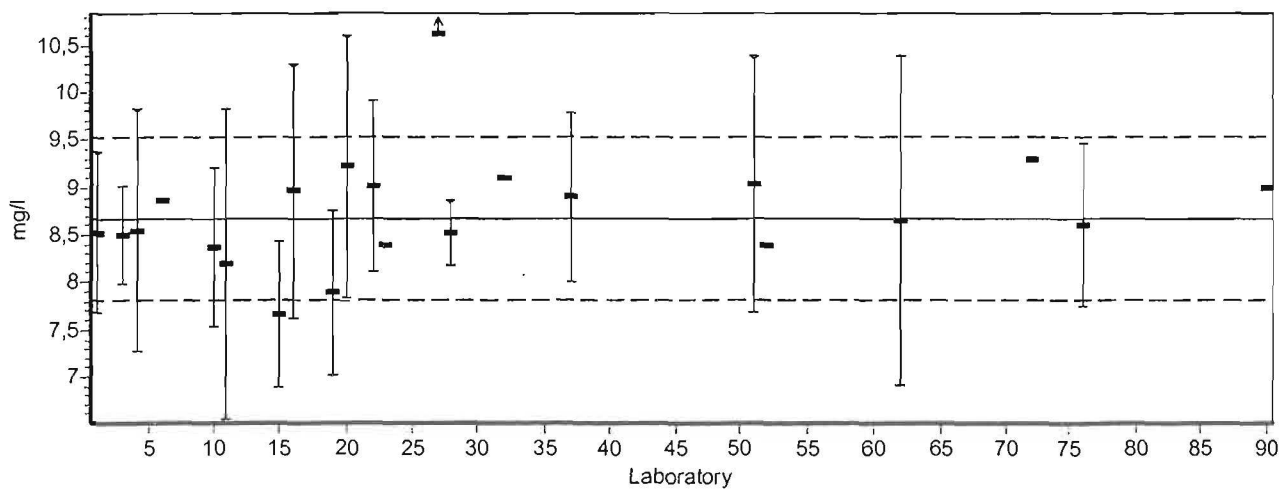
Analyytti (Analyte) Na

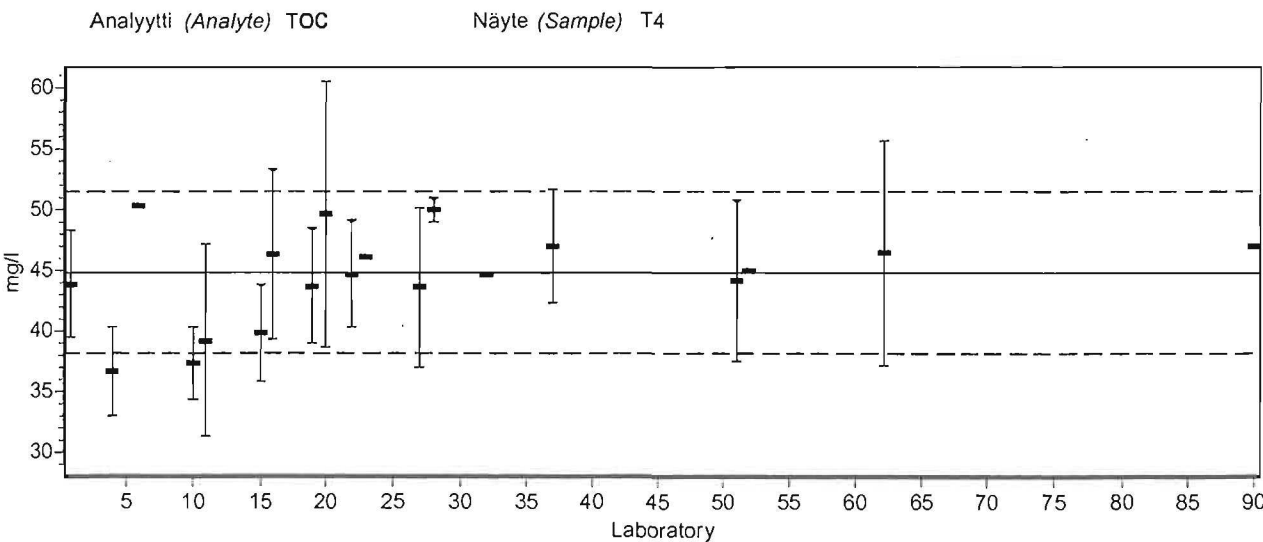
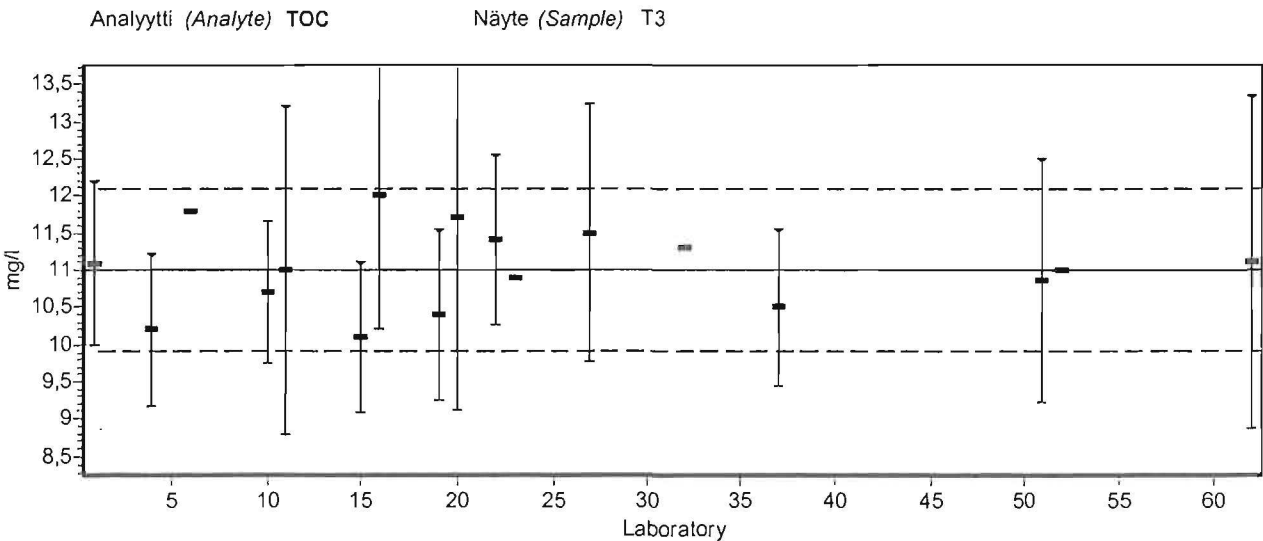
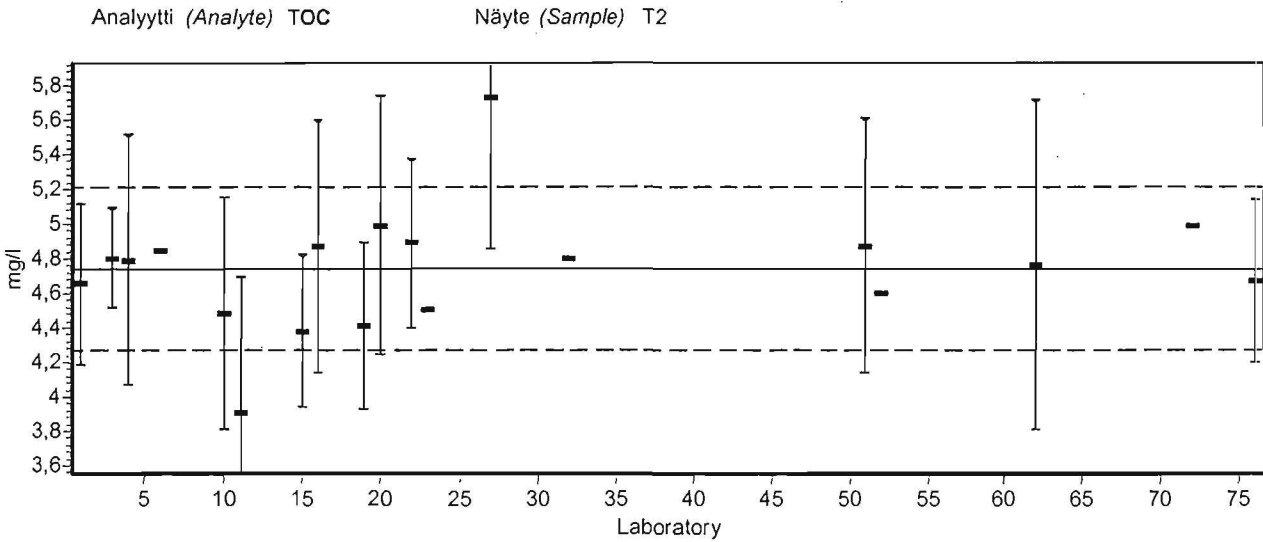
Näyte (Sample) N3



Analyytti (Analyte) TOC

Näyte (Sample) T1





**LIITE 11. TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ***Appendix 11. Terms in the result tables***Laboratoriokohtaiset tulokset ja yhteenveto (Liite 12 ja 13):**

<b>Analyte</b>	Analyytti (määrittäminen)
<b>Unit</b>	Yksikkö
<b>Sample</b>	Näytekoodi
<b>z-Graphics</b>	z-arvo – graafinen tulostus
<b>z-value</b>	z-arvon laskeminen $z \text{ arvo} = (x_i - X)/s$ , missä $x_i$ = yksittäisen laboratorion tulos $X$ = vertailuarvo ( <i>the assigned value</i> ) $s$ = kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo ( $s_{\text{target}}$ ).
<b>Outl test OK</b>	Yes – tulos ei ole harha-arvo, tai merkintä testistä, minkä mukaan tulos on harha-arvo (H = Hampel)  Hampel-testi: Hampel-testi perustuu mediaanin ( $x_{\text{med}}$ ) ja yksittäisen ( $x_i$ ) tuloksen erotuksen itseisarvoon. Testissä lasketaan ensin erotukset $d_i = x_{\text{med}} - x_i$ ja sen jälkeen erotusten $d_i$ mediaani MAD (median absolute deviation). Tulos on harha-arvo, jos $d_i > 5,06 \text{ MAD}$ (95 % merkitsevyystasolla).
<b>Assigned value</b>	Vertailuarvo
<b>2* Targ SD %</b>	Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (95 % merkitsevyystaso).
<b>Lab's result</b>	Osallistujan raportoitu tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
<b>Md.</b>	Mediaani
<b>Mean</b>	Keskiarvo
<b>R-mean</b>	Robusti-keskiarvo
<b>RSD</b>	Robusti-keskihajonta
<b>SD</b>	Keskihajonta
<b>SD%</b>	Keskihajonta %
<b>Passed</b>	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
<b>Missing</b>	Esim. < DL
<b>Num of labs</b>	Osallistujien kokonaismäärä

**Yhteenveto z-arvoista (Liite 13):**

A - hyväksytty ( $-2 \leq z \leq 2$ )

p - kyseenalainen ( $2 < z \leq 3$ ), positiivinen virhe, tulos  $> X$

n - kyseenalainen ( $-3 \leq z < -2$ ), negatiivinen virhe, tulos  $< X$

P- non- accepted ( $z > 3$ ), positive error, the result  $>>> X$

N- non- accepted ( $z < -3$ ), negative error, the result  $<<< X$  ( $X$  = the reference value)

**Robusti-statistiikka vertailuarvon laskemiseksi (Liite 8)**

Robusti-keskiarvon laskeminen ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ( $x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$ ) lasketaan ensimmäiset robusti-keskiarvo ja –keskihajonta  $x^*$  ja  $s^*$

$x^* = \text{tulosten } x_i \text{ mediaani}$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ )

$s^* = 1,483 \text{ mediaani erotuksista } x_i - x^*$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ )

Keskiarvo  $x^*$  lasketaan uudelleen käyttäen keskihajonnan  $s^*$  sijasta arvoa  $\phi = 1,5s^*$  :

Jokaiselle tulokselle  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{jos } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{jos } x_i > x^* + \varphi \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases}$$

Uudet keskiarvo ja  $-$ keskihajonta  $x^*$  ja  $s^*$  lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Keskiarvoa ja  $-$ keskihajontaa  $x^*$  ja  $s^*$  voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu keskiarvossa ja  $-$ keskihajonnassa.

## LIITE 12. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

## Appendix 12. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outlier test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 1																				
BOD7	mg/l	B1							1,900	yes	169	20	200,75	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,370	yes	25,4	20	26,35	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							-0,410	yes	56,7	20	54,4	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,220	yes	90	20	88	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,320	yes	55,7	30	53	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,420	yes	143	20	137	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							0,430	yes	12,1	15	12,492	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							0,320	yes	26,9	15	27,546	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							0,120	yes	13	10	13,08	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							0,230	yes	32,6	10	32,97	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							0,097	yes	195	10	195,95	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
TOC	mg/l	T1							-0,330	yes	8,67	10	8,528	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T2							-0,360	yes	4,74	10	4,654	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19	
	mg/l	T3							0,160	yes	11	10	11,09	11	11,03	11,028	5	5,49	17	
	mg/l	T4							-0,290	yes	44,9	15	43,93	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19	
Laboratory 2																				
BOD7	mg/l	B1							-1,800	yes	169	20	138	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							-1,300	yes	25,4	20	22	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							-1,200	yes	56,7	20	50	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-2,000	yes	90	20	72	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							2,300	yes	55,7	30	75	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-1,400	yes	143	20	123	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							2,600	yes	12,1	15	14,43	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							2,600	yes	26,9	15	32,10	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Laboratory 3																				
TOC	mg/l	T1							-0,390	yes	8,67	10	8,5	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T2							0,250	yes	4,74	10	4,8	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19	
Laboratory 4																				
TOC	mg/l	T1							-0,280	yes	8,67	10	8,55	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T2							0,210	yes	4,74	10	4,79	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19	
	mg/l	T3							-1,500	yes	11	10	10,2	11	11,03	11,028	5	5,49	17	
	mg/l	T4							-2,400	yes	44,9	15	36,8	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19	
Laboratory 5																				
BOD7	mg/l	B1									169	20	>157	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							-0,079	yes	25,4	20	25,2	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,180	yes	56,7	20	57,7	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							2,000	yes	90	20	107,8	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							2,000	yes	55,7	30	72,3	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							0,990	yes	143	20	157,2	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							0,550	yes	12,1	15	12,6	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							1,400	yes	26,9	15	29,7	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							0,150	yes	13	10	13,1	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							-0,430	yes	32,6	10	31,9	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							-0,310	yes	195	10	192	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 6																				
BOD7	mg/l	B1							1,500	yes	169	20	194	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							-1,500	yes	25,4	20	21,7	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							-0,880	yes	56,7	20	51,7	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							1,600	yes	90	20	104	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							1,700	yes	55,7	30	69,7	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							0,840	yes	143	20	155	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							-0,990	yes	12,1	15	11,2	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							-0,550	yes	26,9	15	25,8	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
TOC	mg/l	T1							0,460	yes	8,67	10	8,87	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T2							0,420	yes	4,74	10	4,84	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19	
	mg/l	T3							1,500	yes	11	10	11,8	11	11,03	11,028	5	5,49	17	
	mg/l	T4							1,600	yes	44,9	15	50,4	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assign- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
Laboratory 7																			
BOD7	mg/l	B1	<div><div></div></div>						-2,000	yes	169	20	134,8	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2	<div><div></div></div>						3,800	H	25,4	20	35,1	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
CODCr	mg/l	C1	<div><div></div></div>						2,000	yes	90	20	108	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2	<div><div></div></div>						0,990	yes	55,7	30	64	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
CODMn	mg/l	M1	<div><div></div></div>						0,050	yes	26,9	15	27,0	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Na	mg/l	N1	<div><div></div></div>						-0,150	yes	13	10	12,9	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
Laboratory 8																			
BOD7	mg/l	B1	<div><div></div></div>						-0,120	yes	169	20	167	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2	<div><div></div></div>						0,000	yes	25,4	20	25,4	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3	<div><div></div></div>						-0,110	yes	56,7	20	56,1	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1	<div><div></div></div>						0,490	yes	90	20	94,4	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2	<div><div></div></div>						0,470	yes	55,7	30	59,6	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3	<div><div></div></div>						0,150	yes	143	20	145,2	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2	<div><div></div></div>						-1,400	yes	12,1	15	10,8	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1	<div><div></div></div>						0,150	yes	26,9	15	27,2	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Laboratory 9																			
BOD7	mg/l	B1	<div><div></div></div>						-0,830	yes	169	20	155	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2	<div><div></div></div>						-0,160	yes	25,4	20	25,0	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3	<div><div></div></div>						-0,490	yes	56,7	20	53,9	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1	<div><div></div></div>						0,200	yes	90	20	91,8	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2	<div><div></div></div>						0,072	yes	55,7	30	56,3	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3	<div><div></div></div>						0,070	yes	143	20	144	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2	<div><div></div></div>						0,000	yes	12,1	15	12,1	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1	<div><div></div></div>						0,500	yes	26,9	15	27,9	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Laboratory 10																			
BOD7	mg/l	B1	<div><div></div></div>						-1,000	yes	169	20	151,9	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2	<div><div></div></div>						-1,600	yes	25,4	20	21,4	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3	<div><div></div></div>						-1,000	yes	56,7	20	50,9	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1	<div><div></div></div>						0,400	yes	90	20	93,6	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2	<div><div></div></div>						0,160	yes	55,7	30	57,0	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3	<div><div></div></div>						0,250	yes	143	20	146,6	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2	<div><div></div></div>						0,220	yes	12,1	15	12,3	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1	<div><div></div></div>						-0,200	yes	26,9	15	26,5	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Na	mg/l	N1	<div><div></div></div>						0,620	yes	13	10	13,4	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2	<div><div></div></div>						0,490	yes	32,6	10	33,4	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3	<div><div></div></div>						0,410	yes	195	10	199	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
TOC	mg/l	T1	<div><div></div></div>						-0,690	yes	8,67	10	8,37	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2	<div><div></div></div>						-1,100	yes	4,74	10	4,48	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
	mg/l	T3	<div><div></div></div>						-0,550	yes	11	10	10,7	11	11,03	11,028	5	5,49	17
	mg/l	T4	<div><div></div></div>						-2,200	yes	44,9	15	37,4	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19
Laboratory 11																			
BOD7	mg/l	B1	<div><div></div></div>						1,300	yes	169	20	191	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2	<div><div></div></div>						1,400	yes	25,4	20	29,0	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3	<div><div></div></div>						0,490	yes	56,7	20	59,5	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1	<div><div></div></div>						0,370	yes	90	20	93,3	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2	<div><div></div></div>						0,340	yes	55,7	30	58,5	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3	<div><div></div></div>						-0,070	yes	143	20	142	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2	<div><div></div></div>						-0,220	yes	12,1	15	11,9	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1	<div><div></div></div>						-0,099	yes	26,9	15	26,7	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Na	mg/l	N1	<div><div></div></div>						-0,620	yes	13	10	12,6	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2	<div><div></div></div>						0,490	yes	32,6	10	33,4	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3	<div><div></div></div>						1,100	yes	195	10	206	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
TOC	mg/l	T1	<div><div></div></div>						-1,100	yes	8,67	10	8,19	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2	<div><div></div></div>						-3,500	H	4,74	10	3,91	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
	mg/l	T3	<div><div></div></div>						0,000	yes	11	10	11,0	11	11,03	11,028	5	5,49	17
	mg/l	T4	<div><div></div></div>						-1,700	yes	44,9	15	39,3	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z-value	Out- test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 12																				
BOD7	mg/l	B1							-0,650	yes	169	20	158	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							-1,800	yes	25,4	20	20,8	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,780	yes	56,7	20	61,1	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,220	yes	90	20	88,0	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,340	yes	55,7	30	52,9	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,840	yes	143	20	131	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							0,740	yes	12,1	15	12,77	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							-8,800	H	26,9	15	9,21	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							0,310	yes	13	10	13,2	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							0,120	yes	32,6	10	32,8	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							0,210	yes	195	10	197	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 13																				
BOD7	mg/l	B1							-1,400	yes	169	20	145	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,200	yes	25,4	20	25,9	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							-0,230	yes	56,7	20	55,4	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							0,033	yes	90	20	90,3	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,490	yes	55,7	30	51,6	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							0,000	yes	143	20	143	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							0,110	yes	12,1	15	12,2	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							0,400	yes	26,9	15	27,7	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Laboratory 14																				
BOD7	mg/l	B1							-0,410	yes	169	20	162	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							-0,079	yes	25,4	20	25,2	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,600	yes	56,7	20	60,1	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,110	yes	90	20	89	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,800	yes	55,7	30	49	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,350	yes	143	20	138	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							-0,180	yes	12,1	15	11,94	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							-0,290	yes	26,9	15	26,32	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							-0,015	yes	13	10	12,99	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							-0,210	yes	32,6	10	32,25	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							-0,230	yes	195	10	192,8	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 15																				
CODCr	mg/l	C1							-1,000	yes	90	20	80,7	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,790	yes	55,7	30	49,1	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,560	yes	143	20	135	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
TOC	mg/l	T1							-2,300	yes	8,67	10	7,66	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T2							-1,500	yes	4,74	10	4,38	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19	
	mg/l	T3							-1,600	yes	11	10	10,1	11	11,03	11,028	5	5,49	17	
	mg/l	T4							-1,500	yes	44,9	15	39,9	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19	
Laboratory 16																				
BOD7	mg/l	B1							0,360	yes	169	20	175	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,670	yes	25,4	20	27,1	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,690	yes	56,7	20	60,6	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							0,180	yes	90	20	91,6	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							0,790	yes	55,7	30	62,3	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							0,280	yes	143	20	147	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							-0,110	yes	12,1	15	12,0	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							-0,150	yes	26,9	15	26,6	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							-0,310	yes	13	10	12,8	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							-0,250	yes	32,6	10	32,2	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							-0,210	yes	195	10	193	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
TOC	mg/l	T1							0,670	yes	8,67	10	8,96	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T2							0,550	yes	4,74	10	4,87	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19	
	mg/l	T3							1,800	yes	11	10	12,0	11	11,03	11,028	5	5,49	17	
	mg/l	T4							0,450	yes	44,9	15	46,4	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19	
Laboratory 17																				
BOD7	mg/l	B1							0,300	yes	169	20	174	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,200	yes	25,4	20	25,9	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,390	yes	56,7	20	58,9	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							2,400	yes	90	20	112	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							2,100	yes	55,7	30	73,0	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							1,200	yes	143	20	160	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	



Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 18																				
BOD7	mg/l	B1							-0,890	yes	169	20	154	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							-0,120	yes	25,4	20	25,1	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,071	yes	56,7	20	57,1	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,220	yes	90	20	88	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,920	yes	55,7	30	48	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,210	yes	143	20	140	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							2,400	yes	12,1	15	14,3	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							0,550	yes	26,9	15	28	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							-0,310	yes	13	10	12,8	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							-0,860	yes	32,6	10	31,2	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							-0,510	yes	195	10	190	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 19																				
BOD7	mg/l	B1							0,240	yes	169	20	173	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,830	yes	25,4	20	27,5	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							-1,300	yes	56,7	20	49,5	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							2,000	yes	90	20	108	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							0,530	yes	55,7	30	60,1	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,140	yes	143	20	141	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							0,110	yes	12,1	15	12,2	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							0,500	yes	26,9	15	27,9	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							-0,150	yes	13	10	12,9	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							-0,250	yes	32,6	10	32,2	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							0,500	yes	195	10	199,9	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
TOC	mg/l	T1							-1,800	yes	8,67	10	7,89	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T2							-1,400	yes	4,74	10	4,41	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19	
	mg/l	T3							-1,100	yes	11	10	10,4	11	11,03	11,028	5	5,49	17	
	mg/l	T4							-0,330	yes	44,9	15	43,8	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19	
Laboratory 20																				
BOD7	mg/l	B1							-0,120	yes	169	20	167	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,630	yes	25,4	20	27,0	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,410	yes	56,7	20	59,0	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,670	yes	90	20	84	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-1,200	yes	55,7	30	46	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,770	yes	143	20	132	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							-0,440	yes	12,1	15	11,7	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							0,000	yes	26,9	15	26,9	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							0,460	yes	13	10	13,3	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							1,100	yes	32,6	10	34,4	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							0,100	yes	195	10	196	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
TOC	mg/l	T1							1,300	yes	8,67	10	9,22	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T2							1,100	yes	4,74	10	4,99	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19	
	mg/l	T3							1,300	yes	11	10	11,7	11	11,03	11,028	5	5,49	17	
	mg/l	T4							1,400	yes	44,9	15	49,7	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19	
Laboratory 21																				
BOD7	mg/l	B1							0,590	yes	169	20	179	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							1,100	yes	25,4	20	28,2	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
CODCr	mg/l	C1							-0,280	yes	90	20	87,5	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							0,048	yes	55,7	30	56,1	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
CODMn	mg/l	C2							0,330	yes	12,1	15	12,4	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							0,099	yes	26,9	15	27,1	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Out- test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1											
Laboratory 22																		
BOD7	mg/l	B1						-0,180	yes	169	20	166	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2						0,710	yes	25,4	20	27.2	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3						0,690	yes	56,7	20	60,6	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1						-0,220	yes	90	20	88	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2						-0,084	yes	55,7	30	55	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3						0,210	yes	143	20	146	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2						0,440	yes	12,1	15	12.5	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1						-8,900	H	26,9	15	8.94	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Na	mg/l	N1						-0,620	yes	13	10	12.6	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2						-0,490	yes	32,6	10	31.8	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3						-0,720	yes	195	10	188	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
TOC	mg/l	T1						0,780	yes	8,67	10	9.01	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2						0,630	yes	4,74	10	4.89	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
	mg/l	T3						0,730	yes	11	10	11.4	11	11,03	11,028	5	5,49	17
	mg/l	T4						-0,030	yes	44,9	15	44.8	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19
Laboratory 23																		
BOD7	mg/l	B1						-0,650	yes	169	20	158	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2						-1,600	yes	25,4	20	21,4	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3						-0,490	yes	56,7	20	53,9	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1						0,460	yes	90	20	94,1	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2						0,960	yes	55,7	30	63,7	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3						0,700	yes	143	20	153	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2						-0,110	H	12,1	15	12,0	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1						-0,400	H	26,9	15	26,1	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Na	mg/l	N1						-0,460	yes	13	10	12,7	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2						0,310	yes	32,6	10	33,1	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3						0,210	yes	195	10	197	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
TOC	mg/l	T1						-0,620	yes	8,67	10	8,4	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2						-1,000	yes	4,74	10	4,5	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
	mg/l	T3						-0,180	yes	11	10	10,9	11	11,03	11,028	5	5,49	17
	mg/l	T4						0,420	yes	44,9	15	46,3	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19
Laboratory 24																		
BOD7	mg/l	B1						-0,890	yes	169	20	154	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2						0,280	yes	25,4	20	26,1	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3						0,140	yes	56,7	20	57,5	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1						-0,600	yes	90	20	84,6	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2						-0,390	yes	55,7	30	52,4	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3						0,000	yes	143	20	143	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2						16,000	H	12,1	15	26,5	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1						-8,200	H	26,9	15	10,3	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Laboratory 25																		
CODCr	mg/l	C1						-0,440	yes	90	20	86	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3						0,140	yes	143	20	145	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 26																		
BOD7	mg/l	B1						-0,360	yes	169	20	163	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2						0,870	yes	25,4	20	27.6	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3						2,500	yes	56,7	20	71.0	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
Laboratory 27																		
CODCr	mg/l	C1						-0,340	yes	90	20	86,9	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2						2,700	yes	55,7	30	78,3	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3						1,300	yes	143	20	162	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Na	mg/l	N1						12,000	H	13	10	20,8	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2						-3,200	H	32,6	10	27,4	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3						-2,700	yes	195	10	168,8	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
TOC	mg/l	T1						22,000	H	8,67	10	18,0	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2						4,100	H	4,74	10	5,72	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
	mg/l	T3						0,910	yes	11	10	11,5	11	11,03	11,028	5	5,49	17
	mg/l	T4						-0,360	yes	44,9	15	43,7	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19
Laboratory 28																		
Na	mg/l	N1						-0,920	yes	13	10	12,40	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2						-0,630	yes	32,6	10	31,57	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3						-0,490	yes	195	10	190,18	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
TOC	mg/l	T1						-0,350	yes	8,67	10	8,52	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T4						1,500	yes	44,9	15	50,06	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
Laboratory 29																			
BOD7	mg/l	B1							-0,890	yes	169	20	154	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2							-0,940	yes	25,4	20	23	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
CODCr	mg/l	C1							0,440	yes	90	20	94	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							0,280	yes	55,7	30	58	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
Laboratory 30																			
CODCr	mg/l	C1							-0,700	yes	90	20	83,7	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3							-1,000	yes	143	20	128,7	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	M1							0,790	yes	26,9	15	28,49	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Laboratory 31																			
CODCr	mg/l	C1							0,570	yes	90	20	95,1	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							0,360	yes	55,7	30	58,7	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3							0,490	yes	143	20	150	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2							-0,990	yes	12,1	15	11,2	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1							0,640	yes	26,9	15	28,2	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Na	mg/l	N1							0,110	yes	13	10	13,07	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2							0,940	yes	32,6	10	34,13	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3							0,000	yes	195	10	195	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
Laboratory 32																			
CODCr	mg/l	C1							0,022	yes	90	20	90,2	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							-1,500	yes	55,7	30	43,1	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3							-0,210	yes	143	20	140	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
TOC	mg/l	T1							0,990	yes	8,67	10	9,1	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2							0,250	yes	4,74	10	4,8	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
	mg/l	T3							0,550	yes	11	10	11,3	11	11,03	11,028	5	5,49	17
	mg/l	T4							-0,059	yes	44,9	15	44,7	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19
Laboratory 33																			
CODCr	mg/l	C1							0,330	yes	90	20	93	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							-1,000	yes	55,7	30	47	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3							2,400	yes	143	20	178	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 34																			
CODCr	mg/l	C1							-2,400	yes	90	20	68	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3							-1,600	yes	143	20	120	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 35																			
CODCr	mg/l	C1							-0,330	yes	90	20	87	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							1,700	yes	55,7	30	70	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3							2,200	yes	143	20	174	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 36																			
BOD7	mg/l	B1							-1,500	yes	169	20	143	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3							-0,210	yes	56,7	20	55,5	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1							-0,440	yes	90	20	86	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3							0,490	yes	143	20	150	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 37																			
BOD7	mg/l	B1							-3,600	H	169	20	109	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3							-0,650	yes	56,7	20	53	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1							0,110	yes	90	20	91,0	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							-0,410	yes	55,7	30	52,3	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3							-0,890	yes	143	20	130,3	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
TOC	mg/l	T1							0,530	yes	8,67	10	8,9	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T3							-0,910	yes	11	10	10,5	11	11,03	11,028	5	5,49	17
	mg/l	T4							0,650	yes	44,9	15	47,1	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19
Laboratory 38																			
BOD7	mg/l	B1							-0,650	yes	169	20	158	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3							0,053	yes	56,7	20	57	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1							0,890	yes	90	20	98	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3							-0,210	yes	143	20	140	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 39																			
BOD7	mg/l	B1							-0,540	yes	169	20	159,9	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3							0,053	yes	56,7	20	57,0	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1							0,910	yes	90	20	98,2	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3							2,500	yes	143	20	178,7	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 40																			
CODCr	mg/l	C1							-0,110	yes	90	20	89	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							-1,900	yes	55,7	30	40	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3							-0,910	yes	143	20	130	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 41																				
CODCr	mg/l	C1							1,100	yes	90	20	100	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							0,980	yes	143	20	157	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 42																				
BOD7	mg/l	B1							0,330	yes	169	20	174,6	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							1,000	yes	56,7	20	62,4	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,220	yes	90	20	88,0	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							-0,540	yes	143	20	135,3	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 43																				
BOD7	mg/l	B1							-0,830	yes	169	20	155	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							-0,340	yes	56,7	20	54,8	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							0,610	yes	90	20	95,5	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							-0,140	yes	143	20	141	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 44																				
BOD7	mg/l	B3							0,440	yes	56,7	20	59,2	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							2,100	yes	90	20	109	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							1,200	yes	143	20	160	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Na	mg/l	N1							8,500	H	13	10	18,5	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							1,700	yes	32,6	10	35,4	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							2,400	yes	195	10	218	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 45																				
BOD7	mg/l	B1							-0,270	yes	169	20	164,43	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							-0,230	yes	56,7	20	55,40	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							0,110	yes	90	20	91	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							-0,770	yes	143	20	132	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Na	mg/l	N1							-1,400	yes	13	10	12,1	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N3							-0,530	yes	195	10	189,8	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 46																				
BOD7	mg/l	B1							-0,560	yes	169	20	159,5	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							1,500	yes	56,7	20	65,2	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,660	yes	90	20	84,1	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							-1,200	yes	143	20	126,3	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 47																				
CODCr	mg/l	C1							-1,200	yes	90	20	79	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,680	yes	55,7	30	50	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							0,280	yes	143	20	147	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Na	mg/l	N1							2,600	yes	13	10	14,7	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							0,120	yes	32,6	10	32,8	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							0,210	yes	195	10	197	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 48																				
CODCr	mg/l	C1							0,670	yes	90	20	96	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							0,210	yes	143	20	146	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Na	mg/l	N1							-1,100	yes	13	10	12,3	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N3							-1,500	yes	195	10	180	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 49																				
BOD7	mg/l	B1							-1,600	yes	169	20	142	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							-1,000	yes	56,7	20	51	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							0,000	yes	90	20	90	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							-0,490	yes	143	20	136	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 50																				
CODCr	mg/l	C1							0,230	yes	90	20	92,1	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,480	yes	55,7	30	51,7	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,580	yes	143	20	134,7	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	



Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Nun of labs
			-3	-2	-1	0	+1											
Laboratory 51																		
BOD7	mg/l	B2						1,700	yes	25,4	20	29,67	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3						1,900	yes	56,7	20	67,54	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1						0,330	yes	90	20	93,0	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2						-0,430	yes	55,7	30	52,1	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3						-0,420	yes	143	20	137	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2						0,670	yes	12,1	15	12,71	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1						-0,040	yes	26,9	15	26,82	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Na	mg/l	N1						-0,310	yes	13	10	12,8	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2						0,740	yes	32,6	10	33,8	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3						0,720	yes	195	10	202	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
TOC	mg/l	T1						0,850	yes	8,67	10	9,037	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2						0,560	yes	4,74	10	4,872	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
	mg/l	T3						-0,250	yes	11	10	10,865	11	11,03	11,028	5	5,49	17
	mg/l	T4						-0,190	yes	44,9	15	44,245	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19
Laboratory 52																		
BOD7	mg/l	B1						-0,770	yes	169	20	156	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2						-0,940	yes	25,4	20	23	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3						-1,400	yes	56,7	20	49	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1						0,560	yes	90	20	95	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2						1,200	yes	55,7	30	66	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3						0,280	yes	143	20	147	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
TOC	mg/l	T1						-0,620	yes	8,67	10	8,4	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2						-0,590	yes	4,74	10	4,6	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
	mg/l	T3						0,000	yes	11	10	11	11	11,03	11,028	5	5,49	17
	mg/l	T4						0,030	yes	44,9	15	45	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19
Laboratory 53																		
CODCr	mg/l	C1						-0,780	yes	90	20	83	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3						1,700	yes	143	20	167	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 54																		
CODCr	mg/l	C1						-0,440	yes	90	20	86	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3						-0,140	yes	143	20	141	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 55																		
BOD7	mg/l	B1						-0,640	yes	169	20	158,2	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3						-0,440	yes	56,7	20	54,2	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1						-0,330	yes	90	20	87	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3						-0,140	yes	143	20	141	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 56																		
BOD7	mg/l	B1						-0,590	yes	169	20	159	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3						-0,600	yes	56,7	20	53,3	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1						0,220	yes	90	20	92	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3						0,140	yes	143	20	145	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 57																		
BOD7	mg/l	B1						-0,890	yes	169	20	154	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3						-0,120	yes	56,7	20	56	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1						-0,110	yes	90	20	89	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3						-0,770	yes	143	20	132	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 58																		
CODCr	mg/l	C1						0,670	yes	90	20	96	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3						0,420	yes	143	20	149	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Na	mg/l	N1						-0,770	yes	13	10	12,5	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2						-0,980	yes	32,6	10	31,0	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3						0,100	yes	195	10	196	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
Laboratory 59																		
BOD7	mg/l	B1						-1,800	yes	169	20	138	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3						-0,120	yes	56,7	20	56	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1						0,560	yes	90	20	95	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3						-0,070	yes	143	20	142	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 60																		
CODCr	mg/l	C1						0,780	yes	90	20	97,0	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2						0,450	yes	55,7	30	59,5	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3						0,240	yes	143	20	146,5	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 61																				
CODCr	mg/l	C1							-1,100	yes	90	20	80,0	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,340	yes	55,7	30	52,9	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-2,000	yes	143	20	114,4	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 62																				
BOD7	mg/l	B1							0,710	yes	169	20	181,0	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,870	yes	25,4	20	27,6	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,970	yes	56,7	20	62,2	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-1,100	yes	90	20	80	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-2,100	yes	55,7	30	38	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-1,500	yes	143	20	122	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							-1,300	yes	12,1	15	10,9	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							1,600	yes	26,9	15	30,2	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							-0,620	yes	13	10	12,6	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							-0,061	yes	32,6	10	32,5	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							0,410	yes	195	10	199	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
TOC	mg/l	T1							-0,046	yes	8,67	10	8,65	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T2							0,084	yes	4,74	10	4,76	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19	
	mg/l	T3							0,200	yes	11	10	11,11	11	11,03	11,028	5	5,49	17	
	mg/l	T4							0,480	yes	44,9	15	46,51	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19	
Laboratory 63																				
CODCr	mg/l	C1							0,810	yes	90	20	97,3	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							0,730	yes	55,7	30	61,8	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							0,870	yes	143	20	155,4	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Na	mg/l	N1							0,000	yes	13	10	13	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							0,000	yes	32,6	10	32,6	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							-0,100	yes	195	10	194	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 64																				
BOD7	mg/l	B1							-1,700	yes	169	20	140,9	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							-1,600	yes	56,7	20	47,8	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-1,900	yes	90	20	73	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							-0,560	yes	143	20	135	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Na	mg/l	N1							0,770	yes	13	10	13,5	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							0,000	yes	32,6	10	32,6	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							0,700	yes	195	10	201,8	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 65																				
BOD7	mg/l	B1							-0,590	yes	169	20	159	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							-0,650	yes	56,7	20	53	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,220	yes	90	20	88	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							-0,210	yes	143	20	140	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 66																				
CODCr	mg/l	C1							0,220	yes	90	20	92	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							-0,280	yes	143	20	139	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 67																				
BOD7	mg/l	B1							0,240	yes	169	20	173	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							0,930	yes	56,7	20	62	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,440	yes	90	20	86	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							-0,490	yes	143	20	136	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 68																				
BOD7	mg/l	B1							-0,059	yes	169	20	168,0	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							1,500	yes	56,7	20	65,2	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							1,100	yes	90	20	100	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							0,490	yes	143	20	150	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 69																				
BOD7	mg/l	B1							-1,000	yes	169	20	152	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							-0,140	yes	56,7	20	55,9	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,330	yes	90	20	87	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							0,140	yes	143	20	145	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
Laboratory 70																			
BOD7	mg/l	B1							-1,200	yes	169	20	148	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3							0,760	yes	56,7	20	61,0	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1							0,890	yes	90	20	98	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3							0,280	yes	143	20	147	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Na	mg/l	N1							-0,310	yes	13	10	12,8	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2							0,250	yes	32,6	10	33,0	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3							-0,310	yes	195	10	192	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
Laboratory 71																			
BOD7	mg/l	B1							-3,700	H	169	20	106,3	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B3							-0,990	yes	56,7	20	51,1	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1							-0,210	yes	90	20	88,1	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C3							-0,410	yes	143	20	137,1	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
Laboratory 72																			
BOD7	mg/l	B1							0,410	yes	169	20	176	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2							-0,039	yes	25,4	20	25,3	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
CODCr	mg/l	C1							0,220	yes	90	20	92	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							0,280	yes	55,7	30	58	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
CODMn	mg/l	C2							-1,200	yes	12,1	15	11,0	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1							-0,840	yes	26,9	15	25,2	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
TOC	mg/l	T1							1,400	yes	8,67	10	9,29	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2							1,100	yes	4,74	10	4,99	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
Laboratory 73																			
BOD7	mg/l	B1							-0,860	yes	169	20	154,45	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2							-0,730	yes	25,4	20	23,55	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
Laboratory 74																			
CODCr	mg/l	C1							0,230	yes	90	20	92,1	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							-0,060	yes	55,7	30	55,2	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
Laboratory 75																			
BOD7	mg/l	B1							1,700	yes	169	20	198	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2							-2,700	yes	25,4	20	18,5	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
CODCr	mg/l	C1							-0,190	yes	90	20	88,3	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							-0,380	yes	55,7	30	52,5	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
Laboratory 76																			
BOD7	mg/l	B1							-0,059	yes	169	20	168	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2							-0,160	yes	25,4	20	25,0	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
	mg/l	B3							0,490	yes	56,7	20	59,5	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52
CODCr	mg/l	C1							-0,280	yes	90	20	87,5	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							-0,048	yes	55,7	30	55,3	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
	mg/l	C3							0,280	yes	143	20	147	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73
CODMn	mg/l	C2							-0,770	yes	12,1	15	11,4	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29
	mg/l	M1							-0,099	yes	26,9	15	26,7	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31
Na	mg/l	N1							-0,920	yes	13	10	12,4	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30
	mg/l	N2							-0,250	yes	32,6	10	32,2	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27
	mg/l	N3							0,100	yes	195	10	196	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29
TOC	mg/l	T1							-0,160	yes	8,67	10	8,60	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22
	mg/l	T2							-0,300	yes	4,74	10	4,67	4,79	4,733	4,739	7,5	4,54	19
Laboratory 77																			
BOD7	mg/l	B1							-0,120	yes	169	20	167	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2							0,240	yes	25,4	20	26,0	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
CODCr	mg/l	C1							-0,980	yes	90	20	81,2	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							-0,160	yes	55,7	30	54,4	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
Laboratory 78																			
BOD7	mg/l	B1							-1,200	yes	169	20	149	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2							-0,120	yes	25,4	20	25,1	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
CODCr	mg/l	C1							0,880	yes	90	20	97,9	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							0,320	yes	55,7	30	58,4	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55
Laboratory 79																			
BOD7	mg/l	B1							-1,500	yes	169	20	143,0	159	160	159,985	11,0	9,00	61
	mg/l	B2							-0,240	yes	25,4	20	24,8	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41
CODCr	mg/l	C1							2,000	yes	90	20	107,7	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85
	mg/l	C2							-1,500	yes	55,7	30	43,0	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual



Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assigned value	2 <sup>o</sup> Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 80																				
CODCr	mg/l	C1							0,560	yes	90	20	95	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							0,750	yes	55,7	30	62	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							0,840	yes	143	20	155	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							-0,440	yes	12,1	15	11,7	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							-0,099	yes	26,9	15	26,7	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Laboratory 81																				
BOD7	mg/l	B1							0,000	yes	169	20	169	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,510	yes	25,4	20	26,7	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,320	yes	56,7	20	58,5	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,710	yes	90	20	83,6	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,590	yes	55,7	30	50,8	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,070	yes	143	20	142	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 82																				
BOD7	mg/l	B1							-0,360	yes	169	20	163	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,430	yes	25,4	20	26,5	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,950	yes	56,7	20	62,1	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-2,700	yes	90	20	66,1	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,690	yes	55,7	30	49,9	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							0,700	yes	143	20	153	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 83																				
BOD7	mg/l	B1							0,530	yes	169	20	178	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,310	yes	25,4	20	26,2	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,110	yes	56,7	20	57,3	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							0,033	yes	90	20	90,3	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,410	yes	55,7	30	52,3	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,350	yes	143	20	138	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
Laboratory 84																				
BOD7	mg/l	B1							0,120	yes	169	20	171	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							4,800	H	25,4	20	37,5	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							0,260	yes	56,7	20	58,2	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODMn	mg/l	C2							-0,330	yes	12,1	15	11,8	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							-0,050	yes	26,9	15	26,8	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							-1,100	yes	13	10	12,3	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							-0,920	yes	32,6	10	31,1	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							-1,100	yes	195	10	184	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 85																				
BOD7	mg/l	B1							-0,300	yes	169	20	164	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							-0,790	yes	25,4	20	23,4	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							-0,390	yes	56,7	20	54,5	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							-0,200	yes	90	20	88,2	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							0,230	yes	55,7	30	57,6	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,210	yes	143	20	140	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							-0,440	yes	12,1	15	11,7	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							-0,150	yes	26,9	15	26,6	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Laboratory 86																				
BOD7	mg/l	B1							-1,900	yes	169	20	137,04	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							-1,500	yes	25,4	20	21,51	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
CODCr	mg/l	C1							0,034	yes	90	20	90,305	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-0,390	yes	55,7	30	52,48	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
Laboratory 87																				
BOD7	mg/l	B1							-0,950	yes	169	20	153	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							-0,160	yes	25,4	20	25,0	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
	mg/l	B3							-0,460	yes	56,7	20	54,1	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							0,860	yes	90	20	97,7	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							1,100	yes	55,7	30	65,2	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							0,350	yes	143	20	148	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							-1,100	yes	12,1	15	11,1	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							-0,500	yes	26,9	15	25,9	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							-0,620	yes	13	10	12,6	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							-0,430	yes	32,6	10	31,9	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							-1,300	yes	195	10	182	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual



Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z-value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 88																				
CODCr	mg/l	C1							-1,300	yes	90	20	78,0	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							-1,400	yes	55,7	30	43,6	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
	mg/l	C3							-0,840	yes	143	20	131	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
CODMn	mg/l	C2							0,880	yes	12,1	15	12,9	12	12,58	12,032	22,3	6,42	29	
	mg/l	M1							-0,250	yes	26,9	15	26,4	26,8	25,6	26,899	21,6	4,34	31	
Na	mg/l	N1							0,460	yes	13	10	13,3	12,85	13,33	12,879	13,5	3,26	30	
	mg/l	N2							0,920	yes	32,6	10	34,1	32,6	32,51	32,59	4,5	3,42	27	
	mg/l	N3							0,310	yes	195	10	198	195,9	194,1	194,711	4,5	2,92	29	
Laboratory 89																				
BOD7	mg/l	B1							0,770	yes	169	20	182	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B2							0,910	yes	25,4	20	27,7	25,4	25,66	25,405	13,3	10,6	41	
CODCr	mg/l	C1							1,700	yes	90	20	105	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							0,730	yes	55,7	30	61,8	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	
Laboratory 90																				
BOD7	mg/l	B1							-0,820	yes	169	20	155,2	159	160	159,985	11,0	9,00	61	
	mg/l	B3							-0,740	yes	56,7	20	52,5	56,55	56,93	56,683	8,4	7,98	52	
CODCr	mg/l	C1							0,760	yes	90	20	96,8	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C3							0,098	yes	143	20	144,4	142	143,4	142,596	8,5	6,73	73	
TOC	mg/l	T1							0,760	yes	8,67	10	9	8,625	9,075	8,704	22,4	5,01	22	
	mg/l	T4							0,620	yes	44,9	15	47	44,8	44,58	44,91	8,8	6,58	19	
Laboratory 91																				
CODCr	mg/l	C1							0,056	yes	90	20	90,5	90,31	90,82	90,673	9,4	7,42	85	
	mg/l	C2							0,180	yes	55,7	30	57,2	55,3	56,25	55,733	15,2	12,9	55	

## LIITE 13. YHTEENVETO z - ARVOISTA

## Appendix 13. Summary of the z scores

Analyte	Sample/Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
BOD7	B1	A	A	.	.	.	A	n	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A
	B2	A	A	.	.	A	A	P	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A
	B3	A	A	.	.	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	.	A	A
CODCr	C1	A	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	p	A	A	A	A	A	A
	C2	A	p	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	p	A	A	A	A	A	A
	C3	A	A	.	.	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A
CODMn	C2	A	p	.	.	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	.	A	.	p	A	A	A	A	A
	M1	A	p	.	.	A	A	A	A	A	A	N	A	A	.	A	.	A	A	A	A	N	A	A
Na	N1	A	.	.	.	A	.	A	.	.	A	A	A	.	A	.	A	.	A	A	A	.	A	A
	N2	A	.	.	.	A	.	.	.	.	A	A	A	.	A	.	A	.	A	A	A	.	A	A
	N3	A	.	.	.	A	.	.	.	.	A	A	A	.	A	.	A	.	A	A	A	.	A	A
TOC	T1	A	.	A	A	.	A	.	.	.	A	A	.	.	.	n	A	.	.	A	A	.	A	A
	T2	A	.	A	A	.	A	.	.	.	A	N	.	.	.	A	A	.	.	A	A	.	A	A
	T3	A	.	.	A	.	A	.	.	.	A	A	.	.	.	A	A	.	.	A	A	.	A	A
	T4	A	.	.	n	.	A	.	.	.	n	A	.	.	.	A	A	.	.	A	A	.	A	A
% Accredited		100 yes	62 yes	100 yes	75 yes	100 yes	100 yes	67 yes	100 yes	100 yes	93 yes	93 yes	91 yes	100 yes	100 yes	86 yes	100 yes	67 yes	91 yes	100 yes	100 yes	100 yes	93 yes	100 yes
Analyte	Sample/Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
BOD7	B1	A	.	A	.	.	A	.	.	.	.	.	.	A	N	A	A	.	.	A	A	.	A	A
	B2	A	.	A	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	B3	A	.	p	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	A	A	A	.	.	A	A	A	A	A
CODCr	C1	A	A	.	A	.	A	A	A	A	A	n	A	A	A	A	A	A	A	A	A	p	A	A
	C2	A	.	.	p	.	A	.	A	A	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	.	.	.	.
	C3	A	A	.	A	.	.	A	A	A	p	A	p	A	A	A	p	A	A	A	A	A	A	A
CODMn	C2	P	.	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	M1	N	.	.	.	.	.	A	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Na	N1	.	.	.	P	A	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	P	A	.
	N2	.	.	.	N	A	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.
	N3	.	.	.	n	A	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	p	A	.
TOC	T1	.	.	.	P	A	.	.	.	.	A	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.
	T2	.	.	.	P	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	T3	.	.	.	A	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.
	T4	.	.	.	A	A	.	.	.	.	A	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.
% Accredited		75 yes	100 yes	67 yes	40 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	67 yes	50 yes	67 yes	100 yes	88 yes	100 yes	75 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	50 yes	100 yes	100 yes
Analyte	Sample/Lab	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
BOD7	B1	.	.	A	.	.	A	.	.	A	A	A	.	A	.	.	A	.	A	A	.	A	A	A
	B2	.	.	.	.	A	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.
	B3	.	.	A	.	A	A	.	.	A	A	A	.	A	.	.	A	.	A	A	.	A	A	A
CODCr	C1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	C2	A	.	.	A	A	A	.	.	.	.	.	.	.	A	A	n	A	.	.	.	.	.	.
	C3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
CODMn	C2	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.
	M1	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.
Na	N1	p	A	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	A	A	A	.	.	.	.	.
	N2	A	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	A	A	A	.	.	.	.	.
	N3	A	A	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	A	A	A	.	.	.	.	.
TOC	T1	.	.	.	.	A	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.
	T2	.	.	.	.	A	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.
	T3	.	.	.	.	A	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.
	T4	.	.	.	.	A	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.
% Accredited		83 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	93 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes
Analyte	Sample/Lab	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	%
BOD7	B1	A	N	A	A	.	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	.	95
	B2	.	.	A	A	.	n	A	A	A	A	.	A	A	A	P	A	A	A	.	A	.	.	93
	B3	A	A	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	A	A	A	A	A	.	A	.	A	.	98
CODCr	C1	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	n	A	.	A	A	A	A	A	A	95
	C2	.	.	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	.	A	93
	C3	A	A	.	.	.	A	.	.	.	.	.	A	A	A	A	.	A	.	A	A	.	A	96
CODMn	C2	.	.	A	.	.	.	A	.	.	.	.	A	.	.	.	A	A	.	A	A	.	.	90
	M1	.	.	A	.	.	.	A	.	.	.	.	A	.	.	.	A	A	.	A	A	.	.	87
Na	N1	A	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	A	A	.	.	90
	N2	A	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	A	A	.	.	96
	N3	A	.	.	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	.	A	A	.	.	93
TOC	T1	.	.	A	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	91
	T2	.	.	A	.	.	.	A	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	89
	T3	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	100
	T4	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	A	.	89

Analyte	Sample	Lab	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	%
%			100	75	100	100	100	75	100	100	100	100	100	100	83	100	88	100	100	100	100	100	100	100	
Accredited			yes											yes	yes		yes		yes		yes	yes	yes		

A - accepted ( $-2 \leq Z \leq 2$ ), p - questionable ( $2 < Z \leq 3$ ), n - questionable ( $-3 \leq Z < -2$ ), P - non-accepted ( $Z > 3$ ), N - non-accepted ( $Z < -3$ ),

%\* - percentage of accepted results

Totally accepted, %    In all: 94                    In accredited: 96                    In non-accredited: 91

# Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Heinäkuu 2004
Tekijä(t)	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Olli Järvinen, Kaija Korhonen, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 2/2004 BOD <sub>7</sub> , COD <sub>Cr</sub> , COD <sub>Mn</sub> , Na ja TOC jätevesistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut		
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen maaliskuussa 2004 jätevesimäärittämisistä. Pätevyyskokeessa määritettiin BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, TOC ja Na synteettisistä näytteistä, vesi- ja viemärilaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 91 laboratoriota.</p> <p>Vertailuarvona käytettiin synteettisille näytteille teoreettista pitoisuutta ja jätevesinäytteille robusti-keskiarvoa. Tulosten arvioimiseksi laskettiin z-arvo ja sitä laskettaessa sallittiin vertailuarvosta 10 - 30 % poikkeama määrittämisestä ja näytteen pitoisuudesta riippuen (95 % merkitsevyystaso).</p> <p>Pätevyyskokeessa tulosten keskihajonta oli yleensä pienempi kuin 10 %. Se oli suurin (15 %) pitoisuudeltaan pienimmän (56 mg/l) vesi- ja viemärilaitoksen jäteveden COD<sub>Cr</sub>-määrittämisessä. Erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa olivat vähäisiä ja niitä esiintyi COD<sub>Cr</sub>-määrittämisessä.</p> <p>Laboratorioiden ilmoittamissa mittausepävarmuuksissa esiintyi jonkin verran vaihtelua, joka oli itse laboratoriosta riippuvaista eikä niinkään arviointimenettelystä.</p> <p>Koko tulosaineistosta oli tyydyttäviä tuloksia 94 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, biologinen hapen kulutus, kemiallinen hapen kulutus, natrium, TOC, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen moniste 307	
Julkaisun teema		
Projekti-hankkeen nimi ja projektin numero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1785-0
	Sivuja 57	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu sähköpostiosoite: <a href="mailto:neuvonta.syke@ymparisto.fi">neuvonta.syke@ymparisto.fi</a> puh. (09) 4030 0119, telefax (09) 4030 0190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2004	
Muut tiedot		

## Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date July 2004
Author(s)	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Olli Järvinen, Kaija Korhonen, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas	
Title of publication	SYKE Proficiency test 2/2004 BOD <sub>7</sub> , COD <sub>Cr</sub> , COD <sub>Mn</sub> , Na and TOC in waste waters	
Parts of publication/ other project publications		
Abstract	<p>On March 2004 the samples were distributed for the determination of BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, Na and TOC from artificial samples, from municipal waste waters and waste waters from pulp and paper industry. In total, 91 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>The homogeneity and stability of the samples was tested. The samples were regarded to be homogenous and stable.</p> <p>The average concentration, the standard deviation and the coefficient of variation were calculated after testing the outliers Hampel test. The performance of the participants was evaluated by using z scores. The results were satisfied (<math> z  \leq 2</math>), if they deviated less than 10 - 30 % at 95 % confidence level from the assigned value (the synthetic samples the calculated concentration; the waste water samples: the robust-mean of the data). The standard deviation was largest (15 %) in determination of COD<sub>Cr</sub> from the municipal waste water, in which the COD<sub>Cr</sub>-value was 56 mg/l.</p> <p>There were some significant differences in the COD<sub>Cr</sub>- results obtained by different analytical methods were rather small.</p> <p>Over a half of the participants (62 %) reported the measurement uncertainties for their results (95 % confidence level). Some low measurement uncertainties were reported in analysis of waste waters.</p> <p>In this comparison 94 % of the results were satisfied (<math> z  \text{ value} \leq 2</math>), when the deviation of 10 - 30 % from the assigned value was accepted.</p>	
Keywords	water analysis, biological oxygen demand, chemical oxygen demand, sodium, TOC, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen moniste 307	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1785-0
	No. of pages 57	Language Finnish
	Restrictions Public	Price
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: <a href="mailto:neuvonta.syke@ymparisto.fi">neuvonta.syke@ymparisto.fi</a> tel. 358 9 4030 0190, fax 358 9 40300 190	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2004	
Other information		

## Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum Juli 2004
Författare	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Olli Järvinen, Kaija Korhonen, Keijo Tervonen och Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Provningsjämförelse 2/2004 BOD <sub>7</sub> , COD <sub>Cr</sub> , COD <sub>Mn</sub> , Na och TOC i avloppsvatten	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt		
Sammandrag	<p>Under mars 2004 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, Na och TOC i avloppsvatten. Proven sändes ut till 91 laboratorier.</p> <p>Resultaten värderades med hjälp av z-värden. För beräkning av z-värde användes totalstandardavvikelse, som hade värderats som 10-30 % (95 % sannolikhetsnivå). Det teoretiska värdet eller robust-medelvärde användes som referensvärdet (<i>the assigned value</i>).</p> <p>I medeltal var resultatspridningen mindre än 10 % och den var störst (15 %) vid bestämningen av COD<sub>Cr</sub> i det kommunala avloppsvattnet med COD<sub>Cr</sub> -värdet 56 mg/l. Det fanns inte stora skillnader i resultat analyserade med olika metoder. Men det fanns någon skillnad i metodmätning-osäkerheter rapporterats av olika laboratorier.</p> <p>I jämförelsen var 86 % av resultaten nöjaktiga.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, biologisk syrebruk, kemisk syrebruk, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen moniste 307	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppgångsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1785-0
	Sidantal 57	Språk Finska
	Offentlighet publik	Pris
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn (09) 4030 0119, fax (09) 4030 0190	
Förläggare	Finlands miljöcentral, PB 140, 00250 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Helsingfors 2004	
Övriga uppgifter		









ISBN 952-11-1785-0  
ISSN 1455-0792